

GABRIEL KAETAN BAIO FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPOSTOS BASEADOS EM  
METALOPORFIRINAS PARA REAÇÕES DE CATÁLISE HETEROGÊNEA DE  
FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

CURITIBA

2013

GABRIEL KAETAN BAIO FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPOSTOS BASEADOS EM  
METALOPORFIRINAS PARA REAÇÕES DE CATÁLISE HETEROGÊNEA DE  
FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada como requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre em  
Química - Área de concentração: Química  
Inorgânica do Curso de Pós Graduação em  
Química, Setor de Ciências Exatas,  
Departamento de Química da Universidade  
Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

CURITIBA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

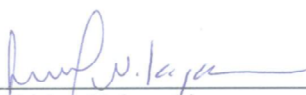
**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPOSTOS BASEADOS EM  
METALOPORFIRINAS PARA REAÇÕES DE CATÁLISE HETEROGÊNEA DE  
FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS**

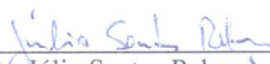
por

**GABRIEL KAETAN BAIO FERREIRA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças  
Dep. de Química - UFPB

  
Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de fevereiro de 2013

“Construímos muros demais e pontes de menos.”

Isaac Newton

### **Dedicatória**

Dedico este trabalho à minha mãe Andrea, à minha avó Roseli e ao meu avô Augusto (*in memoriam*) por todo o amor, carinho, paciência, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por todo o apoio e conforto nessa caminhada, pelas oportunidades em minha vida.

À Prof. Dr. Shirley Nakagaki pela orientação desde a Iniciação Científica, pelo respeito, confiança, apoio, incentivo e pelas palavras sinceras nos momentos que mais precisei.

Aos Prof. Dr. Giovana Gioppo Nunes e Márcio Peres de Araujo pelas excelentes contribuições no exame de Qualificação.

Aos Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças e Flávio Massao Matsumoto por aceitarem participar da banca desta dissertação e pelas contribuições valiosas.

Aos Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, Jaísa Fernandes Soares e Sueli Maria Drechsel pelo ensino, companhia e ajuda, desde os primeiros momentos da graduação até os dias mais difíceis de laboratório.

À amiga Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro pelos inúmeros momentos que me ajudou tanto no laboratório como fora dele, pelas horas de conversas, choros e risadas.

À amiga Vannia Cristina dos Santos, por ser meu porto seguro nas horas mais difíceis e a razão do meu sorriso nas horas mais alegres.

Aos amigos Julio Cesar da Rocha, Camila Anchau Wegermann, Otávio Fuganti e Danilo Stingen, pelas discussões químicas e ideológicas e pelo mais importante, os seis anos de amizade sincera.

Aos amigos Fabio Roberto Caetano, Ellery Regina Garbelini, Aline Catarina Dalto Pinto Samulewski, Rafael Block Samulewski, Franciele Cristine Pereira, Carla Gomes Albuquerque pelos melhores momentos dessa caminhada. Sem o apoio de vocês nada iria em frente.

Ao João Felipe Stival pelo excelente auxílio na bancada, por quebrar meu galho nos momentos mais apertados e aceitar os desafios do projeto.

Aos colegas de bancada e de laboratório: Geani Maria Ucoski, Alesandro Bail, Guilherme Sippel Machado, Talita Malewschik, Fernando Henrique Coffacci, Ana Carolina Cons Bacila, Ângela Silva, Ariana Antonangelo, Lorien Maitê Moisy, Ricardo

Ferraz, Thaiane Gregório, Paola Strapasson, Karen Mary Mantovani, Kátia Cristina Molgero Westrup e Mayara Inoue.

Aos amigos Matheus Schimanski, Jefferson Matos, Julio Duarte, Julio Hammerschmidt, Amaral “Juninho” Netto, Claudio Teodorovisz, Felipe Scholz e Marcus Vinícius Ferreira de Freitas pelos momentos divertidos, essenciais para eu tirar as nuvens da cabeça.

Ao Prof. Ronny Rocha Ribeiro pelas análises de EPR e auxílio nas interpretações dos espectros e também pelos momentos de diversão e companheirismo.

À Prof. Dr. Katia Jorge Ciuffi e ao grupo Sol-Gel da Universidade de Franca pela realização das análises de propriedades texturais, pelo auxílio na discussão dos resultados e pelos bons momentos em congressos.

À Prof. Dr. Katia Bernardo Gusmão e ao grupo de Processos Catalíticos Petroquímicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo convite para o breve estágio em seu laboratório e pelo aprendizado das técnicas de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício. Um agradecimento especial à Marcela Caovilla pela ótima recepção no Instituto de Química e pelas dicas de como sobreviver em Porto Alegre.

À minha mãe e meus avós por tudo, desde sempre.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, Fundação Araucária, UFPR e UFRGS.

## SUMÁRIO

ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Modelos biomiméticos.....	3
1.2. Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos.....	4
1.3. Desenvolvimento de catalisadores para reações em meio heterogêneo.....	8
1.4. Heterogenização de catalisadores via imobilização em matrizes inertes: sílica gel.....	8
1.5. Sólidos auto montados baseados em metaloporfirinas.....	10
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>15</b>
2.1. Objetivos Gerais.....	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
<b>3. Materiais e métodos.....</b>	<b>17</b>
3.1. Síntese das porfirinas base livre (HP1, HP2 e HP3).....	18
3.2. Metalação da porfirina HP1 com diferentes cátions metálicos (complexos MnP1 e CuP1) .....	19
3.3 Obtenção de sólidos auto estruturados (MnPS1 e MnPSQ1).....	20
3.4. Imobilização da MnP1 em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico.....	20
3.5. Síntese do iodosilbenzeno.....	21
3.6. Investigação da atividade catalítica.....	22
3.7. Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) .....	22
3.8. Descrição das análises físicas.....	23
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>25</b>
4.1. Síntese e caracterização das porfirinas base livre.....	25
4.1.1. Caracterização da porfirina HP1 .....	25



4.1.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis).....	25
4.1.1.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	27
4.1.2. Tentativa de síntese da porfirina HP2.....	28
4.1.3. Síntese da porfirina HP3.....	30
4.2. Caracterização das metaloporfirinas.....	32
4.2.1. Caracterização da manganês porfirina MnP1.....	32
4.2.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) .....	32
4.2.1.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	34
4.2.1.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	36
4.2.2. Caracterização da cobre porfirina CuP1.....	36
4.2.2.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) .....	37
4.2.2.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	38
4.3. Caracterização dos sólidos estruturados (MnPS1 e MnPSQ1).....	39
4.3.1. Caracterização do sólido MnPS1.....	39
4.3.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) .....	40
4.3.1.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	40
4.3.1.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	42
4.3.1.4. Difratomia de Raios X de pó (DRX pó).....	43
4.3.1.5. Análises Morfológicas e Texturais.....	46
4.3.2. Caracterização do sólido MnPSQ1.....	47
4.3.2.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	49
4.3.2.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	50
4.3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET) .....	51
4.4. Caracterização dos sólidos resultantes da imobilização da manganês porfirina em sílica (sólidos MnPA1, MnPB1 e MnPF1).....	52
4.4.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	52
4.4.2. Propriedades texturais.....	56

4.4.3. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	57
4.5 Investigação da atividade catalítica da manganês porfirina e dos sólidos derivados em reações de oxifuncionalização de substratos orgânicos.....	58
4.5.1. Oxidação de alcenos cíclicos.....	58
4.5.1.1. Oxidação de cicloocteno.....	60
4.5.1.2. Oxidação de cicloexeno.....	64
4.5.2. Oxidação de alcanos.....	68
4.5.2.1. Oxidação de cicloexano.....	68
4.5.2.2. Oxidação de heptano.....	71
<b>5. Considerações Finais.....</b>	<b>76</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXO – Produção científica e disciplinas cursadas.....</b>	<b>92</b>

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

ACN: Acetonitrila

AIPO: Aluminofosfato zeolítico

BET: Brunauer – Emmett – Teller

CG: Cromatógrafo de fase gasosa

CHN: Análise química elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

DCE: Dicloroetano

DCM: Diclorometano

DMF: *N,N*-Dimetilformamida

DRX: Difractometria de raios X (pó)

EDS: Espectrometria de energia dispersiva

[Fe(TPP)]Cl: Cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinaferro(III)]

FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier

HOAc: Ácido acético

HP1: [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina]

HP2: [5,10,15,20-tetrakis(2-hidroxifenil)porfirina]

HP3: [5,10,15,20-tetrakis(3-hidroxifenil)porfirina]

ICP-AES: Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MOF: Metal-organic framework

[Mn(TDCPP)]Cl: Cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirinamanganês(III)]

[Mn(TPDIOPP)]OAc: Acetato de [5,10,15,20-tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina)manganês(III)]

[Mn(TPP)]Cl: Cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirinamanganês(III)]

[Mn(TTMPP)]Cl: Cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2',4',6'-trimetoxifenil)porfirina)manganês (III)]

[Mn(TTPPP)]Cl: Cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2',4',6'-trifenilfenil)porfirinamanganês(III)]

MnP1: Acetato de [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirinamanganês(III)]

MnPA1: Manganês porfirina imobilizada em sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio ácido

MnPB1: Manganês porfirina imobilizada em sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio básico

MnPF1: Manganês porfirina imobilizada em sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio ácido-nucleofílico

MnPS1: Sólido obtido pela reação solvotérmica entre MnP1 e acetato de manganês em DMF

MnPSQ1: Sólido obtido pela reação solvotérmica entre MnP1, ácido esquárico e acetato de manganês em DMF

PhIO: Iodosilbenzeno

RPE: Ressonância paramagnética eletrônica

SBU: Secondary building unit

SiA: Sílica obtida pelo método sol gel hidrolítico ácido

SiB: Sílica obtida pelo método sol gel hidrolítico básico

SiF: Sílica obtida pelo método sol gel hidrolítico ácido nucleofílico

TEOS: tetraetil-ortossilicato

THF: Tetraidrofurano

TSI: Índice de Seletividade Terminal

UV-Vis: Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

$\epsilon$ : Coeficiente de absorvidade molar

$\lambda$ : Comprimento de onda (nm)

$\bar{\nu}$  : Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática (a) da ferro protoporfirina IX e (b) do macrocíclico porfirínico (posições 5,10,15,20 em vermelho são as meso e as posições 2,3,7,8,12,13,17,18 em azul são as $\beta$ -pirrólicas).....	4
<b>Figura 2:</b> Proposta de mecanismo de oxidação de cicloexano catalisada por uma ferroporfirina: a) formação da espécie ferril(IV) porfirina $\pi$ -cátion pela transferência do átomo de oxigênio do iodosilbenzeno para a ferroporfirina; b) abstração do radical $H^\bullet$ do substrato pela espécie catalítica ativa e formação do radical alquílico; c) hidroxilação do substrato seguida de regeneração do catalisador [14].....	6
<b>Figura 3:</b> Metaloporfirinas de (a) primeira, (b) segunda e (c) terceira gerações, onde <b>X</b> representa um grupo retirador de elétrons ou volumoso e <b>Y</b> um átomo de halogênio.....	7
<b>Figura 4:</b> Esquema representativo da reação de hidrólise e policondensação entre TEOS e moléculas cataliticamente ativas ( <b>R</b> ) para formação da rede de sílica modificada.....	9
<b>Figura 5:</b> Representação esquemática dos diferentes tipos e interação em oligoporfirinas. Reproduzido com permissão de I. Beletskaya, V.S. Tyurin, A.Y. Tsivadze, R. Guillard, C. Stern. Chem. Rev. 109 (2009) 1659-1713. Copyright 2009 American Chemical Society [69].....	12
<b>Figura 6:</b> Exemplos de MOFs baseados em metaloporfirinas reportados na literatura: (a) $[ZnDCPMes_2P]_3Zn_4O$ . Reproduzido com permissão de P. Thanasekaran, T-T. Luo, J. Wu, K. Lu. Dalton Trans. 41 (2012) 5437-5453.. Copyright 2012 Royal Chemical Society [79]. (b) ZnPO-MOF. Reproduzido com permissão de O.K. Farha, A.M. Shultz, A.A. Sarjeant, SB.T. Nguyen, J.T. Hupp. J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 5652-5655. Copyright 2011 American Chemical Society [80]. (c) $[(AgTos)_2(Zn^{II}-TpyP.DMA)]$ . Reproduzido com permissão de P. Thanasekaran, T-T. Luo, J. Wu, K. Lu. Dalton Trans. 41 (2012) 5437-5453. Copyright 2012 Royal Chemical Society [79]. (d) PIZA-3. Reproduzido com permissão de K.S. Suslick, P. Bhyrappa, J.H. Chou, M.E. Kosal, S. Nakagaki, D.W. Smithenry, S.R. Wilson. Acc. Chem. Res. 38 (2005) 283-291. Copyright 2005 American Chemical Society [50].....	13
<b>Figura 7:</b> Representação das porfirinas base livre sintetizadas utilizadas neste trabalho. R representa a substituição na posição meso do anel porfirínico por	16

diferentes grupos fenóis e M, o(s) cátion(s) de metais de transição inserido(s) na cavidade macrocídica. HP1: [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina]; HP2: [5,10,15,20-tetrakis(2-hidroxifenil)porfirina]; HP3: [5,10,15,20-tetrakis(3-hidroxifenil)porfirina]; MnP1: acetato de [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirinamanganês(III)]; CuP1: [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirinacobre(II)].	
<b>Figura 8:</b> Espectro de massas para a porfirina base livre HP1	25
<b>Figura 9:</b> Espectro eletrônico da solução da porfirina base livre HP1 em DMF	26
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática dos orbitais de fronteira de uma porfirina base livre, simetria $D_{2h}$ (as cores azul e vermelho representam fases distintas). À direita, representação das transições eletrônicas que dão origem às bandas no espectro eletrônico [89, 90].	26
<b>Figura 11:</b> Espectro vibracional da porfirina base livre HP1 em pastilha de KBr (4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ )	27
<b>Figura 12:</b> Espectro vibracional da porfirina base livre HP1 em pastilha de KBr, ampliado na região de impressão digital do composto (2000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ )	27
<b>Figura 13:</b> Mecanismo de síntese da porfirina base livre [5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirina], ( $\text{H}_2(\text{TPP})$ ), catalisada por próton [97-100].	29
<b>Figura 14:</b> Espectro eletrônico da síntese da HP3 após a adição do eterato de $\text{BF}_3$ .	30
<b>Figura 15:</b> Espectros eletrônicos da síntese da HP3 após a adição do oxidante em diferentes tempos (preto: 1 min; vermelho: 25 min; laranja: 60 min; magenta: 90 min; verde: 180 min; azul: 600 min).	31
<b>Figura 16:</b> Espectro de massas da manganês porfirina MnP1	32
<b>Figura 17:</b> Espectro eletrônico da solução da manganês porfirina MnP1 em metanol	33
<b>Figura 18:</b> Espectro vibracional da manganês porfirina MnP1 em pastilha de KBr, ampliado na região de impressão digital do composto (1700 a 400 $\text{cm}^{-1}$ )	35
<b>Figura 19:</b> Espectro eletrônico da solução da cobre porfirina CuP1 em THF. Figura inserida no canto superior direito: ampliação da região referente às bandas Q	37
<b>Figura 20:</b> Espectro vibracional da cobre porfirina CuP1 em pastilha de KBr, ampliado na região de impressão digital do composto (1700 a 400 $\text{cm}^{-1}$ )	38
<b>Figura 21:</b> Espectro de UV-Vis por reflectância difusa do sólido MnPS1, onde $F(R)$ é uma função de reflectância dada pela Teoria de Kubelka-Munk e igual a	40

(1 – R) <sup>2</sup> /2R, sendo R a reflectância relativa.....	
<b>Figura 22:</b> Espectro vibracional do sólido MnPS1 em pastilha de KBr, ampliado na região de impressão digital do composto (1700 a 550 cm <sup>-1</sup> ).....	41
<b>Figura 23:</b> Espectros de RPE a 77K, Banda X para o material MnPS1 em (a) polarização perpendicular e (b) polarização paralela .....	42
<b>Figura 24:</b> Difrátogramas de raios X de pó das amostras (a) acetato de manganês (II); (b) HP1; (c) MnP1; (d) MnPS1; (e) MnPS1 ativado e (f) MnPS1 ressolvatado...	43
<b>Figura 25:</b> Difrátogramas de raios X de pó da amostra MnPS1 após sua síntese e processos de purificação.....	44
<b>Figura 26:</b> Esquema representativo bidimensional da formação do sólido estruturado MnPS1 - em verde Mn (III) porfirinas; em laranja: unidades ou clusters de Mn(II).....	45
<b>Figura 27:</b> Imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura (direita) e de transmissão (esquerda) do sólido MnPS1.....	46
<b>Figura 28:</b> Estruturas esquemáticas do: (a) ácido esquárico; (b) ânion esquarato; (c) esquarato quelado a um centro metálico; (d) quelado a dois centros metálicos, formando anéis de cinco membros; (e) coordenado monodentado a dois centros metálicos em <i>trans</i> ; (f) coordenado monodentado a dois centros metálicos em <i>cis</i> ..	47
<b>Figura 29:</b> Propostas de estruturação do sólido MnPSQ1. (a) ânion esquarato como espaçador entre os blocos construtores; (b) esquarato compondo as SBUs; (c) coordenado axialmente às redes bidimensionais de metaloporfirinas. Manganês(III) porfirinas em verde, clusters contendo Mn(II) em laranja e o íon esquarato em azul.....	48
<b>Figura 30:</b> (a) Espectro eletrônico em óleo mineral e (b) espectro de RPE a 77K do sólido MnPS1.....	49
<b>Figura 31:</b> Espectro de infravermelho do sólido MnPSQ1 em pastilha de KBr, de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> . Bandas relacionadas a estiramentos de ligações C=C marcadas com asterisco vermelho (*) e bandas relacionadas a estiramentos de ligações C-O assinaladas com cruz azul (†).....	50
<b>Figura 32:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV, superior) e de transmissão (MET, inferior) do material MnPSQ1.....	51
<b>Figura 33:</b> Espectro eletrônico do material MnPB1 disperso em CCl <sub>4</sub> .....	53
<b>Figura 34:</b> Mecanismo simplificado de formação de sílica através do processo sol-gel em meio básico seguido incorporação da metaloporfirina MnP1 na rede.....	54
<b>Figura 35:</b> Mecanismo simplificado de formação de sílica através do processo sol-gel em meio ácido.....	55

<b>Figura 36:</b> Mecanismo simplificado de hidrólise de alcóxidos de silício catalisada por íons fluoreto.....	56
<b>Figura 37:</b> Espectro vibracional do sólido MnPB1 em pastilha de KBr, de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 38:</b> Representação esquemática das reações de oxidação catalisadas pela metaloporfirina MnP1 e os sólidos dela derivados pelos processos de heterogenização, exploradas neste trabalho (sentido horário): <i>cis</i> cicloexeno, cicloexano e <i>n</i> -heptano.....	58
<b>Figura 39:</b> Representações do cicloexeno: à esquerda, representação da estrutura levemente distorcida do cicloexeno; à direita, formas canônicas estabilizadas por ressonância do radical 3-cicloexenila.....	59
<b>Figura 40:</b> Mecanismo de oxidação do cicloexeno por uma manganês porfirina, com a formação do produto alílico (a) ou do epóxido (b) via rotas competitivas. Adaptado com permissão de T.G. Traylor, A.R. Mikszta. J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7443-7448. Copyright 1989 American Chemical Society [136].....	66
<b>Figura 41:</b> Representação da estrutura da acetato de [5,10,15,20-tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina]manganês(III), [Mn(TPDIOPP)] [85, 102].....	69
<b>Figura 42:</b> Rendimento de formação de cicloexanol em catálise homogênea dependente da variação do teor de ACN na mistura de solventes ACN:DCM.....	70
<b>Figura 43:</b> Representação esquemática da estrutura molecular do <i>n</i> -heptano (carbono em cinza e hidrogênio em branco).....	71
<b>Figura 44:</b> Aproximação da molécula de <i>n</i> -heptano a catalisadores seletivos para oxidação na posição terminal: a) aluminofosfato dopado com cobalto relatado por Thomas e col. Reproduzido com permissão de J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell. Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191-200. Copyright 2001 American Chemical Society [48]. b) a porfirina [Mn(O)(TPPP)] citada por Cook e colaboradores. Reproduzido com permissão de B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick. J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 7281-7286. Copyright 1986 American Chemical Society [144].....	72



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Solventes e reagentes utilizados neste trabalho.....	17
<b>Tabela 2:</b> Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de infravermelho da amostra <b>HP1</b> em $\text{cm}^{-1}$ .....	28
<b>Tabela 3:</b> Valores de coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ , em $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas Soret e Q da <b>MnP1</b> em DMF e metanol.....	33
<b>Tabela 4:</b> Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR da <b>MnP1</b> em $\text{cm}^{-1}$ .....	35
<b>Tabela 5:</b> Coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) das bandas da <b>CuP1</b> em DMF..	37
<b>Tabela 6:</b> Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR da <b>CuP1</b> em $\text{cm}^{-1}$ .....	38
<b>Tabela 7:</b> Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR do sólido <b>MnPS1</b> em $\text{cm}^{-1}$ .....	41
<b>Tabela 8:</b> Cálculos de concentração dos sólidos obtidos através da imobilização da <b>MnP1</b> em sílica.....	53
<b>Tabela 9:</b> Propriedades texturais dos sólidos baseados em sílica.....	57
<b>Tabela 10:</b> Rendimentos de oxidação de cicloocteno baseados na quantidade inicial de iodosilbenzeno (%).....	60
<b>Tabela 11:</b> Testes de perda mássica do sólido <b>MnPS1</b> em diferentes condições...	63
<b>Tabela 12:</b> Rendimentos de oxidação de cicloexeno baseados na quantidade de iodosilbenzeno.....	65
<b>Tabela 13:</b> Rendimentos de oxidação de cicloexano baseados na quantidade inicial de iodosilbenzeno (%).....	68
<b>Tabela 14:</b> Rendimentos de oxidação de <i>n</i> -heptano baseados na quantidade inicial de iodosilbenzeno (%).....	74
<b>Tabela 15:</b> Cálculo de <i>TSI</i> para diferentes catalisadores na oxidação de <i>n</i> -heptano aos respectivos álcoois.....	74

## RESUMO

A catálise heterogênea inspirada em modelos biomiméticos é uma ferramenta poderosa que, alinhada aos princípios da química verde, cada vez mais tem sido utilizada para contribuir com a economia de energia, redução do uso de matérias primas não renováveis e diminuição dos passos de processos sintéticos pela redução dos tempos de reações químicas. Catalisadores adequados para esses sistemas podem ser obtidos pela imobilização da espécie catalítica em matrizes inertes, como a sílica para reações de oxidação, ou pela formação de sólidos automontados utilizando catalisadores já consagrados como blocos construtores, formando polímeros de coordenação ou *metal-organic frameworks* (MOFs). Neste contexto, metaloporfirinas sintéticas aparecem como candidatas ideais para processos de formação de catalisadores para reações de oxidação em meio heterogêneo. Neste trabalho tentou-se sintetizar duas hidroxifenilporfirinas – [5,10,15,20-tetrakis(2-hidroxifenil)porfirina], HP2, e [5,10,15,20-tetrakis(3-hidroxifenil)porfirina], HP3 – sendo que apenas a segunda foi obtida com sucesso. Preparou-se também a porfirina base livre [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxí-3-metoxifenil)porfirina], HP1 – que foi metalada com acetato de cobre – CuP1 – e acetato de manganês – MnP1. A manganês(III) porfirina foi imobilizada em sílica pelo método sol gel hidrolítico via catálise ácida (MnPA1), básica (MnPB1) e ácida nucleofílica (MnPF1), sendo que o método ácido resultou em um material de maior área superficial e menos poroso que seu análogo em meio básico. A porfirina HP1 também foi metalada em meio solvotérmico com acetato de manganês resultando um material (MnPS1) auto organizado, insolúvel, robusto, contendo Mn(III) porfirinas como blocos construtores estruturados por clusters de Mn(II). Outro material similar foi preparado adicionando-se ácido esquárico à mistura de reação, o que resultou em um sólido estruturado via coordenação axial do esquarato às unidades de metaloporfirina. A manganês(III) porfirina MnP1 e os sólidos nela baseados foram utilizados como catalisadores de oxidação de hidrocarbonetos utilizando iodosilbenzeno como oxidante numa mistura de solventes ACN:DCM. Utilizando cicloocteno como substrato diagnóstico, o resultado de epoxidação em meio homogêneo (54%) mostra que MnP1 comporta-se como uma porfirina intermediária entre as de primeira e de segunda geração. O sólido MnPS1 apresentou rendimento levemente superior ao da catálise homogênea, com a vantagem de ser reutilizado, apresentando perda mássica de 2% após 1 hora de reação. Para este e todos os outros substratos, o sólido MnPA1, de maior área superficial, apresentou maiores rendimentos quando comparado ao seu análogo MnPB1. Ao investigar a oxidação do cicloexeno, podem ser observados produtos quimiosseletivos (epóxido e alílicos) dependendo da proporção molar utilizada, sendo a mais favorável para a epoxidação a proporção 1:20:1000 (catalisador:oxidante:substrato). Em outras proporções é observado o aumento dos rendimentos de produtos alílicos, originados pela rota não catalisada. A oxidação de cicloexano também pode levar a diferentes produtos (cicloexanol e cicloexanona), sendo observada seletividade de todos os catalisadores para a formação de álcool, podendo a cetona vir de processos de reoxidação do álcool. Para este substrato também foi investigada a melhor composição da mistura de solventes sendo a proporção ACN:DCM = 6:4 a que leva a maiores rendimentos de formação de álcool. Para a oxidação do heptano, o substrato de mais difícil oxidação, também foi observada a seletividade para formação de álcoois frente cetonas e ainda a seletividade para a oxidação de posições terminais (carbonos 1 e 2). Foi introduzido neste trabalho um índice (TSI) que leva em conta não somente a oxidação do carbono primário, mas também a do carbono na posição 2, decorrente de fatores termodinâmicos e estéricos.

## ABSTRACT

Bioinspired heterogeneous catalysis appears as a key together with green chemistry for energy economy, use of renewable feedstocks and decrease of synthetic process steps by time reduction of chemical reactions. Good catalysts for these systems can be achieved through immobilization of catalytic species on inert matrices, as silica for oxidation reactions, or by self-assembly of enshrined catalysts as building blocks, forming coordination polymers or metal-organic frameworks (MOFs). In this way, synthetic metalloporphyrins rise as ideal candidates for process of catalyst formation to oxidation reactions in heterogeneous medium. In this study it was tried to synthesize two free base hydroxyphenyl porphyrins – [5,10,15,20-tetrakis(2-hydroxyphenyl)porphyrin], HP2 and [5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl)porphyrin], HP3 – but only the second was successfully reached. It was also synthesized the free base porphyrin [5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)porphyrin], HP1, that was metallated with copper acetate – CuP1 – and manganese acetate – MnP1. Manganese (III) porphyrin was immobilized on silica by the hydrolytic sol-gel method via acid (MnPA1), basic (MnPB1) and acid-nucleophilic (MnPF1) catalysis, and the acid method resulted in a higher surface area material and less porous than its analogue in basic medium. The free base porphyrin HP1 was also metallated with manganese acetate under solvothermal condition, giving a self-assembled, insoluble and robust material (MnPS1), containing Mn(III) porphyrins as building blocks structured by Mn(II) clusters. Other similar material was prepared by adding squaric acid to reaction mixture, resulting in a solid structured via axial coordination of squarate to metalloporphyrins units. Manganese(III) porphyrin MnP1 and its based solids were used as catalysts on hydrocarbons oxidation reactions with iodosylbenzene as oxidant in a solvent mixture ACN:DCM. Using cyclooctene as diagnostic substrate, epoxidation yield in homogenous medium (54%) shows that MnP1 behaves as an intermediate between first and second generation porphyrin. Solid MnPS1 exhibit a little greater yield than that from homogenous catalysis, with the advantage of reuse, showing a 2% weight loss after 1 hour reaction. For this and all the other substrates, MnPA1, with higher surface area, gave higher yields when compared to MnPB1. Investigating cyclohexene oxidation, chemoselective products can be reached (epoxide and allylic) depending on the used molar ratio, with the most favorable for epoxidation, the ratio 1:20:1000 (catalyst:oxidant:substrate). In other ratios it is observed an increase on allylic yields, originated by stoichiometric route. Cyclohexane oxidation can also give different products (cyclohexanol and cyclohexanone), being observed selectivity of all the catalysts to alcohol formation, and the ketone may come from alcohol reoxidation. It was also investigated for this alkane the best solvent mixture composition, with the ratio ACN:DCM = 6:4 the best for alcohol formation. For heptanes oxidation, the most inert substrate, it was also observed selectivity for alcohols and also selectivity for oxidation at terminal positions (carbons 1 and 2). An index was introduced in this study (TSI) that considers not only the oxidation at primary carbon, but also that on carbon 2, due to thermodynamic and steric factors.

## 1. Introdução

Em uma sociedade altamente dependente de novas tecnologias e que sofre atualmente com os danos causados à natureza nos últimos séculos, são necessários aprimoramentos nos processos de produção, como diminuição do tempo de confecção de produtos, redução do custo com matérias primas, meios de produção, energia e insumos, além da preocupação com o impacto ambiental.

Uma alternativa interessante para suprir algumas dessas necessidades baseia-se na otimização dos processos químicos envolvidos em diversos passos de produção de diferentes produtos químicos utilizados amplamente nos dias de hoje.

Desde o final da década de 90, a Química Verde e seus 12 princípios é apresentada como um caminho de novo comportamento e tentativa de boas práticas experimentais acadêmicas e industriais. De acordo com Anastas e Warner [1], a aplicação destes princípios pode possibilitar a diminuição de impactos ambientais e também dos custos de produção, de insumos, reagentes e a síntese de novos compostos derivados dos processos químicos.

### *12 Princípios da Química Verde:*

1. Evitar o desperdício
2. Economia atômica
3. Sínteses menos perigosas
4. Desenvolvimento de produtos químicos seguros
5. Uso de solventes e auxiliares mais seguros
6. Busca pela eficiência energética
7. Uso de fontes de matérias-primas renováveis
8. Evitar a formação de derivados
9. Catálise
10. Produtos degradáveis
11. Análise em tempo real para prevenção da poluição
12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes

Dentre os princípios da química verde citados e que podem ser aplicados para a diminuição dos efeitos causados ao meio ambiente pela produção e utilização de insumos químicos,, destacam-se a eficiência atômica, métodos de síntese menos perigosos, eficiência energética, uso de matérias primas renováveis e a catálise. A catálise mostra-se interessante por ser a ferramenta química capaz de diminuir tempos de reação e, conseqüentemente, economizar nas etapas de um processo.

Esta ferramenta é utilizada pela natureza, nas reações químicas que ocorrem nos organismos vivos, através do desenvolvimento de enzimas específicas e eficientes a diferentes processos. Estratégia semelhante vem sendo adotada, de maneira racional, pela ciência nos últimos dois séculos, visando conseguir na academia e também nos processos industriais, eficiência e seletividade semelhante às apresentadas pela natureza nos processos biológicos.

Desde a primeira metade do século XIX, quando o termo “força catalítica” foi cunhado por Berzelius [2], as reações que têm sua velocidade aumentada por efeito de outras substâncias que possam ser recuperadas ao final do processo, se tornaram alvo de pesquisas e otimizações tecnológicas.

Os desafios e objetivos propostos para os processos catalíticos, encarados pela comunidade científica, à luz das necessidades da química e da indústria, atualmente, estão centrados na busca de catalisadores eficientes, seletivos e robustos, mesmo após vários ciclos de reações, que possam ser reutilizados; que apresentem diferentes reatividades, por exemplo, pela modulação das condições de reação e, como consequência, a geração de tecnologias a partir destes sistemas com uma relação custo benefício favorável à sua implantação industrial.

A catálise heterogênea surge como uma alternativa viável para atender às demandas científicas e tecnológicas levantadas da preparação de compostos via rota catalítica, pois neste processo o catalisador está em uma fase diferente dos substratos e produtos podendo ser facilmente isolado e purificado para novos reusos.

Sistemas sólido-líquido [3], sólido-gasoso [4], líquido-gasoso [5], líquido-líquido [6], coloidais [7], nanoparticulados [8], entre outros, podem apresentar vantagens interessantes frente reações em fase homogênea. Em alguns casos o sistema complexo-suporte pode se tornar ainda mais estável que o próprio complexo em solução, possibilitando maior tempo de vida do catalisador, reutilização por mais ciclos e maior eficiência do processo catalítico [9-12]. Finalmente, muitas vezes espécies catalíticas, quando heterogenizadas, podem apresentar seletividades inusitadas e diferentes daquelas apresentadas na catálise homogênea, tornando o catalisador sólido interessante para a obtenção de produtos que muitas vezes não são obtidos nos processos homogêneos, de forma eficiente e seletiva [13].

A heterogenização de catalisadores muitas vezes se torna vantajosa para sistemas que em meio homogêneo possuam atividade catalítica reconhecida e sejam eficientes, visto que a heterogenização pode somar vantagens à espécies catalíticas, como por exemplo, propiciar a sua reciclabilidade e reuso.

Os sistemas mais comuns onde se observa a estratégia da heterogenização do catalisador são os inspirados em modelos biológicos.

A seletividade e eficiência dos sistemas biológicos motivaram estudos utilizando compostos sintéticos modelos (os chamados modelos biomiméticos), principalmente nas investigações de mecanismos de reações de oxidação e redução, na busca por eficiência e seletividade por tamanho e forma de substrato e na modelagem de centros catalíticos ativos [14-17].

### **1.1. Modelos biomiméticos**

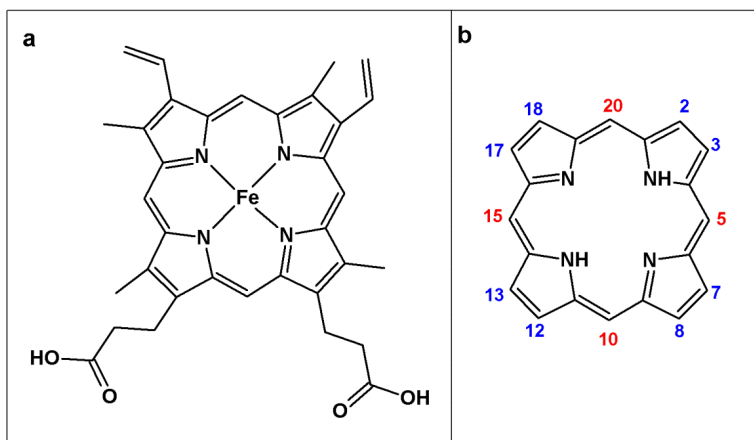
O interesse em compostos biomiméticos que apresentam atividade em diferentes processos catalíticos em meio homogêneo vem crescendo ao longo das últimas décadas, principalmente quando se trata de macrociclos tetrapirrólicos, como é o caso de porfirinas, clorinas, ftalocianinas e porfirinóides em geral. Tais compostos são capazes de se coordenar a uma variedade de metais de transição, caracterizando complexos hábeis de atuar como catalisadores em reações de funcionalização de substratos orgânicos [17, 18]. Devido ao crescente interesse e sucesso no uso destes compostos como catalisadores em processos homogêneos, mais recentemente têm sido observados também diversos estudos de heterogenização em diferentes suportes para uso em catálise heterogênea.

Em geral, em estudos biomiméticos com compostos macrocíclicos, o sistema biológico envolvendo a família de enzimas denominada Citocromo P-450 é o principal alvo de modelagem biomimética. Isto ocorre, pois, além do sítio ativo desta enzima ser composto de um sistema ferroporfirínico, a atividade catalítica deste sistema, tanto para reações de oxidação quanto redução e inserções diversas, de forma eficiente e seletiva, faz com que sua atividade biológica desperte tanto interesse do ponto de vista acadêmico, para o desenvolvimento de catalisadores de aplicação na indústria química e farmacêutica, bem como na geração de produtos de interesse tecnológico [14].

As enzimas heme-cisteínato, grupo ao qual pertence o Citocromo P-450 são responsáveis pelo metabolismo de xenobióticos, ou seja, pelo processamento de compostos exógenos, como colesterol, esteróides, ácidos graxos, drogas, fármacos, aditivos ingeridos ou absorvidos.

Essas enzimas, presentes em todas as formas de vida, possuem atividade monooxigenase, ou seja, transferem um átomo de oxigênio ao substrato, hidroxilando e tornando-o solúvel em água para posterior excreção [17, 19].

Além da hidroxilação de xenobióticos, os citocromos P-450, que contêm a ferro protoporfirina IX (Figura 1a) como grupo prostético, ainda catalisam reações de epoxidação de insaturações, desalquilação de oxigênio, nitrogênio, dentre outras [17, 20].



**Figura 1:** Representação esquemática (a) da ferro protoporfirina IX e (b) do macrocíclico porfirínico (posições 5,10,15,20 em vermelho são as meso e as posições 2,3,7,8,12,13,17,18 em azul são as β-pirrólicas).

## 1.2. Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos

As metaloporfirinas sintéticas têm sido estudadas há mais de três décadas como catalisadores de reações de oxidação modelando a enzima citocromo P-450 [21]. Muitos estudos acadêmicos têm mostrado excelentes resultados na oxidação catalítica de hidrocarbonetos diversos em reações seletivas e eficientes [19].

Em sistemas homogêneos envolvendo metaloporfirinas sintéticas como catalisadores, o tipo de estrutura do ligante macrocíclico, o metal de transição complexado, a destruição oxidativa do anel porfirínico [15] e a possibilidade de ocorrência de reações paralelas envolvendo outros cromóforos (formados em solução através da reação entre espécies porfirínicas), dentre outros fatores [14-16, 18, 22], podem conferir baixo rendimento e também baixa seletividade às reações de catálise biomimética.

A transformação do processo catalítico de homogêneo para heterogêneo, através da heterogenização da espécie catalítica metaloporfirínica, pode levar à minimização dos problemas observados em solução [13]. Com a transformação do processo homogêneo em heterogêneo pode haver diminuição e/ou eliminação dessas desvantagens além da possibilidade de diferentes comportamentos do catalisador, que possam abrir caminhos para novas reações químicas [14, 15] além da vantagem óbvia de possibilitar a reciclagem e reuso do catalisador.

Porfirinas de manganês e ferro são os mais importantes representantes da classe das metaloporfirinas com atividade catalítica na oxidação de olefinas e alcanos [23]. Para ambos os metais, uma espécie oxo-metal-porfirina (oxo-M(V)Por) é aceita, através de análise de resultados obtidos utilizando diferentes técnicas espectroscópicas, como espécie intermediária ativa na reação de oxidação frente a diferentes substratos e doadores de oxigênio [21, 24-26].

Oxidantes como o iodosilbenzeno (PhIO), que contém somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo de saída, podem transferir com facilidade e eficiência seu átomo de oxigênio para metaloporfirinas (produzindo assim a espécie catalítica ativa). Oxidantes contendo dois oxigênios em ligação peroxo (como por exemplo, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e outros peroxo compostos), onde a possibilidade de dois tipos de clivagem da ligação O-O (homolítica ou heterolítica), podem levar a mecanismos diferentes de reação catalítica e consequentemente a diferentes produtos de reação (alterando a seletividade) [27, 28].

Muitos autores têm relatado reações de catálise homogênea e heterogênea de oxidação de cicloocteno utilizando metaloporfirinas, o que leva a produção de um único produto, o ciclooctenóxido [14, 15, 29, 30]. A diferença entre este e outros alcenos cíclicos como, por exemplo, o cicloexeno, é explicada na literatura pela facilidade com que ocorrem as oxidações competitivas entre as ligações C=C e C-H alílicas para os dois substratos. No caso do cicloocteno a oxidação alílica é desfavorecida, tanto as catalisadas por metaloporfirinas utilizando-se iodosilbenzeno como oxidante quanto para as auto-oxidações radiculares dos grupos C-H alifáticos que ocorrem por abstração de átomo de hidrogênio [27].

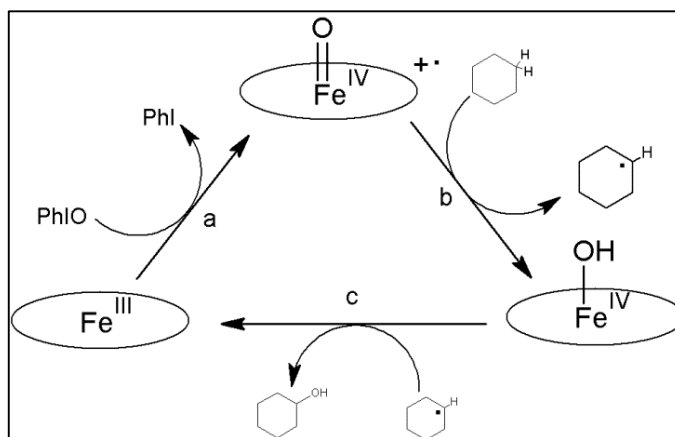
Por outro lado, a oxidação do cicloexeno frequentemente leva ao cicloexenóxido, 2-cicloexenol e 2-cicloexenona, sendo este alceno um excelente substrato para a investigação da eficiência catalítica bem como se há seletividade induzida pelo processo catalítico.

Os alcanos lineares são compostos ainda menos reativos se comparados a alcanos cíclicos e alcenos, devido a ausência de qualquer função química que permita substituições, oxidações ou reduções além da elevada força de ligação entre o carbono e o hidrogênio. Todo tipo de quebra estequiométrica de ligações químicas em hidrocarbonetos saturados é realizada por via radicalar devido a polaridade quase nula das ligações químicas [31].

Processos de oxidação envolvendo metaloporfirinas como catalisadores têm como primeira etapa a formação do intermediário oxidante oxo-metal (de alta valência) porfirina [32-34], como por exemplo, a espécie ferril porfirina  $\pi$ -cátion onde evidências espectroscópicas com diferentes ferroporfirinas mostram que o metal encontra-se no



estado de oxidação IV e o anel encontra-se oxidado de um elétron ( $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Por}(\text{O})^{+\bullet}$ ) [21]. Sendo assim, na oxidação de alcanos pode ocorrer a abstração do átomo de hidrogênio do substrato, com formação da espécie hidroxometaloporfirina e também de um radical alquílico (Figura 2). Devido à instabilidade de radicais intermediários, existe a tendência de ocorrer migração de hidreto para uma forma radicalar mais estável [27, 31, 35]. Sendo assim, a probabilidade de ocorrer a formação de produtos químico, estérico ou regioseletivos torna os sistemas catalisados por metaloporfirinas mais desafiadores no tocante aos diferentes tipos de seletividade que podem ser alcançados [35, 36].



**Figura 2:** Proposta de mecanismo de oxidação de cicloexano catalisada por uma ferroporfirina: a) formação da espécie ferril(IV) porfirina  $\pi$ -cátion pela transferência do átomo de oxigênio do iodosilbenzeno para a ferroporfirina; b) abstração do radical  $\text{H}^\bullet$  do substrato pela espécie catalítica ativa e formação do radical alquílico; c) hidroxilação do substrato seguida de regeneração do catalisador [14].

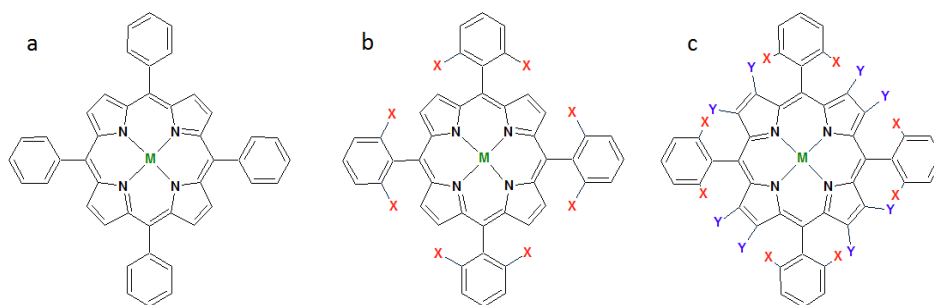
De acordo com a funcionalização química do anel porfirínico nas posições meso ou  $\beta$ -pirrólicas (Figura 1b) e com a atividade catalítica do complexo, metaloporfirinas foram classificadas em diferentes gerações [14].

Porfirinas de primeira geração são aquelas que apresentam as estruturas mais simples. Foram as primeiras a serem sintetizadas em processos custosos e de baixo rendimento [37-40]. Em geral não apresentam substituintes nas posições meso (5, 10, 15 e 20) do anel porfirínico. Quando apresentam substituintes estes podem ser cadeias carbônicas lineares ou ainda grupos arila simples. Um exemplo clássico de tal geração é a porfirina denominada TPP (5,10,15,20-tetrafenilporfirina – Figura 3a). Esta geração de porfirinas é caracterizada por apresentar baixos rendimentos em catálise

de oxidação além de serem frequentemente destruídas durante a catálise, devido a processos de oxidação destrutiva dos anéis porfirínicos [41].

As porfirinas de segunda geração em geral se caracterizam por apresentarem nas posições meso do anel, substituintes arila contendo átomos retiradores de elétrons e/ou grupos volumosos, como substituintes dos átomos de hidrogênio dos anéis fenílicos (Figura 3b) [14]. A adição destes substituintes nas posições meso do anel porfirínico pode conferir ao cromóforo maior estabilidade a processos oxidativos destrutivos, causando maior estabilidade do complexo e, portanto, maior tempo de vida e eficiência catalítica do composto. Além disso, grupos retiradores eletrônicos presentes nos substituintes meso do anel porfirínico mantêm a espécie catalítica ativa nos processos catalíticos de oxidação por mais tempo (Figura 2). A estabilização de tal espécie contribui para a maior eficiência e seletividade desta geração de porfirinas. Inúmeros são os relatos de sistemas homogêneos de catálise utilizando porfirinas de segunda geração [14, 21, 32].

As porfirinas de terceira geração (Figura 3c) se caracterizam por possuírem, além dos substituintes volumosos e/ou retiradores eletrônicos nos grupamentos presentes nas posições meso do anel, substituintes retiradores e/ou volumosos nas posições  $\beta$ -pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18) do anel porfirínico [14]. Embora em tal geração de porfirina se espere maior resistência do anel a processos oxidativos destrutivos, e portanto, maior eficiência catalítica de tais complexos, na prática o que se observa é um baixo rendimento catalítico causado pela instabilidade do anel porfirínico advinda principalmente pelas distorções do macrocíclico, causadas pelos substituintes, que levam ao enfraquecimento das ligações meso e rompimento da cadeia durante a catálise. Além disso, o custo da obtenção de compostos de tal geração muitas vezes é muito mais elevado que aquele para a obtenção das gerações anteriores [42, 43].



**Figura 3:** Metaloporfirinas de (a) primeira, (b) segunda e (c) terceira gerações, onde **X** representa um grupo retirador de elétrons ou volumoso e **Y** um átomo de halogênio.

### 1.3. Desenvolvimento de catalisadores para reações em meio heterogêneo

A obtenção de materiais que possuam atividade catalítica em meio heterogêneo pode se dar através de diferentes maneiras, como a sua imobilização em suportes rígidos e inertes [44] ou ainda sua transformação em um sólido insolúvel no meio de reação através de processos sintéticos [45].

Para que uma espécie com atividade catalítica reconhecida possa ser imobilizada em uma matriz, estas devem ser escolhidas de modo que permitam a eficiente ancoragem da molécula sem lixiviação durante a reação química, não atuem na reação como catalisadores, sendo totalmente inertes e sejam robustas, não perdendo suas características estruturais e morfológicas [3, 10, 13, 46, 47]. Dependendo da morfologia do material obtido (resultante do processo de imobilização), seletividades antes não observadas no catalisador em solução podem ser alcançadas devido à formação (ou presença na matriz) de poros, lamelas e outros sítios de acesso restrito ao substrato [48].

Outro método para a heterogenização de um catalisador ou outro tipo de molécula, baseia-se na transformação de moléculas catalíticas solúveis em um material insolúvel no meio de reação mas ainda, catalítico, seja pela formação de polímeros de coordenação, partículas coloidais, auto-estruturação (*self-assembly*) [49] e nanoestruturas [8]. Os blocos construtores para estes processos de auto montagem podem ser moléculas que já tenham atividade catalítica reconhecida em solução [50] ou entidades moleculares que não tenham comparativo em meio homogêneo e, somente quando estruturadas, formem um espécie com potencial catalítico [45].

O desenvolvimento de sólidos automontados tem se mostrado uma boa estratégia para obtenção de materiais com propriedades únicas, tais como adsorção de gases, separações moleculares, sensores químicos, trocadores iônicos, transporte de fármacos e catalisadores químicos para processos em meio heterogêneo [51].

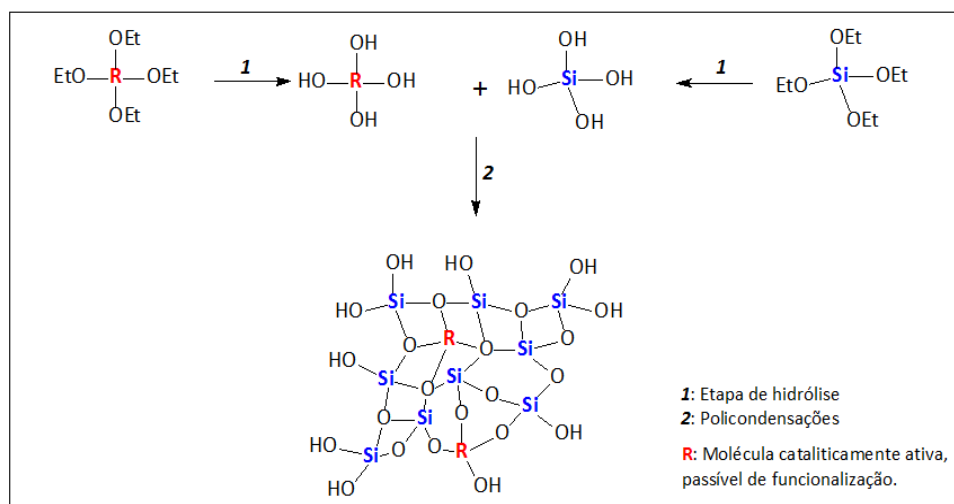
### 1.4. Heterogenização de catalisadores via imobilização em matrizes inertes: sílica gel

Metaloporfirinas apresentam-se como excelentes candidatas à heterogenização visto que são catalisadores eficientes em meio homogêneo e passíveis de funcionalização em sua estrutura tanto para promover maior resistência à efeitos desativantes do catalisador [14, 15, 17, 18, 27], como para imobilização em matrizes sólidas ou ainda construção de estruturas supramoleculares auto montadas [52, 53].

O suporte mais utilizado para imobilização de catalisadores de oxidação é a

sílica, por ser ela um material inerte nestas reações, de fácil obtenção, baixo custo e modulação simplificada das propriedades texturais. Quando obtida através do processo sol-gel hidrolítico a partir da reação de alcóxidos de silício, metodologia esta descrita por Stöber e colaboradores, a sílica apresenta monodispersidade e suas características morfológicas podem ser controladas a partir do ajuste da hidrofobicidade do meio e do pH, além da proporção entre os reagentes [54].

No processo sol-gel hidrolítico a sílica pode ser obtida a partir da polimerização de alcóxidos de silício (por ex. tetraetilortosilicato - TEOS,  $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ ), pela hidrólise do TEOS na presença de um solvente. Os intermediários observados durante a reação são obtidos da hidrólise parcial incluindo grupos Si-OH. A hidrólise e a condensação ocorrem na presença de um catalisador ácido ou básico, que se processa por mecanismos de substituição nucleofílica. Ácidos minerais e bases tais como o cátion amônio são geralmente utilizados como catalisadores no processo sol-gel hidrolítico [54]. Para que a hidrólise seja completa são necessários 4 mols de  $\text{H}_2\text{O}$  para cada mol de TEOS.



**Figura 4:** Esquema representativo da reação de hidrólise e policondensação entre TEOS e moléculas cataliticamente ativas (**R**) para formação da rede de sílica modificada.

Para que uma molécula seja imobilizada em sílica, apresentando interações fortes com o suporte, é recomendável que ela tenha funcionalizações periféricas reativas que possam fazer ligações químicas efetivas com a matriz. Grupamentos hidroxila, alcóxidos, aminas, entre outros, podem participar das etapas de hidrólise e condensação, fazendo com que a molécula interaja quimicamente na formação da

rede de sílica, modificando-a (Figura 4). Com isso, faz-se necessária a escolha racional de moléculas que interajam com os intermediários formados na síntese da sílica, ou que possam ser funcionalizadas quimicamente sem minimização da atividade catalítica quando comparadas ao sistema em solução [55-57], como as metaloporfirinas.

### 1.5. Sólidos auto montados baseados em metaloporfirinas

Porfirinas sintéticas (base livre) (Figura 1b) e seus derivados metalados (metaloporfirinas) se destacam como potenciais blocos construtores, tanto para processos de automontagem (*self-assembly*) como para imobilização em matrizes inertes, por serem consideradas blocos planos, rígidos e geometricamente quadrados de aproximadamente 1 nm<sup>2</sup>, além de apresentarem satisfatória estabilidade térmica e serem passíveis de funcionalização periférica com orientação planejada [58]. Tais funcionalizações podem promover interações intermoleculares que podem resultar no controle da automontagem do sólido tanto em solução quanto no estado sólido [52, 53, 59].

Os sólidos resultantes da montagem a partir destas moléculas podem apresentar cavidades e poros com tamanho molecular ou ainda canais [50]. Espera-se que materiais obtidos a partir desta ideia conceitual, dentre outras aplicações, levem a catalisadores para processos heterogêneos com capacidade de reciclagem, dependendo da sua estabilidade física e química causada pelo tipo de interação química majoritária que estabiliza o sólido. Além disso espera-se produzir compostos, que por apresentarem na sua estrutura apenas as metaloporfirinas (e eventualmente solvente ou outras moléculas de ligação) distribuídas na estrutura em sistemas de canais e poros, apresentem grande eficiência catalítica, capacidade de concentração e seletividade para diferentes reagentes substratos e principalmente seletividade a tamanho e forma [52, 60]. Tais distinções podem ser moduladas em parte pelo íon metálico inserido no anel porfirínico e também pela morfologia e textura resultantes visto que a seletividade a tamanho e forma de substrato, nas reações catalíticas, podem ser dependentes deste fatores [61].

Apesar de todo o potencial idealizado com o uso de porfirinas em sólidos estruturados, nas últimas duas décadas, estes cromóforos foram explorados modestamente como blocos construtores para confecção de materiais com as propriedades mencionadas, principalmente no tocante à catálise [50].

Ao se produzir sólidos estruturados insolúveis baseados em compostos complexos, as propriedades fundamentais desejáveis, além da reprodutibilidade na síntese, estabilização (física e química), podem ser divididas em dois grupos:

propriedades mecânicas (resposta aos efeitos macroscópicos), resposta à aplicação de campo elétrico, campo magnético ou eletromagnético (propriedades de reação a campos) e por último, propriedade de interações com outras espécies químicas (químio-resposta) [53].

Quanto às propriedades de reação a campos aplicados, porfirinas e metaloporfirinas têm sido estudadas particularmente na construção de materiais com aplicações em opto-eletrônica. O ligante porfirina serve como uma plataforma no qual se pode construir moléculas desejáveis (através de substituições na sua periferia) que darão origem a materiais com propriedades particulares, como por exemplo, grandes momentos dipolares, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade [62].

As propriedades de óptica não linear destes materiais são interessantes, em especial, em parte pela possibilidade de transferência de energia com controle molecular, em parte pela aplicação potencial na comunicação óptica, armazenamento de dados e processamento de sinal eletro-óptico [63]. Esses processos ópticos estão estreitamente relacionados aos processos denominados centros de reações de par-especial do fotossistema, fotogeração e transferência de elétrons. Como outro exemplo, várias porfirinas poliméricas têm sido examinadas por suas propriedades de condutividade não usuais [64].

O desenvolvimento de materiais obtidos a partir de porfirinas que apresentem químio-resposta tem sido explorado. Sólidos porfirínicos frequentemente são porosos e o desenvolvimento intencional de materiais baseados em peneiras moleculares ou sólidos catalisadores adequados a catálise heterogênea, com capacidade de seletividade de forma têm sido estudados.

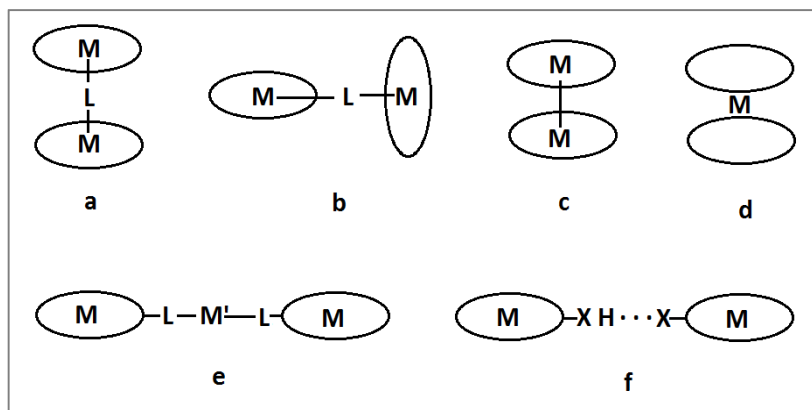
Destacam-se nesta área os trabalhos pioneiros de Suslick e colaboradores que sintetizaram novos materiais derivados de metaloporfirinas denominados família P.I.Z.A. (*Porphyrinic Illinois Zeolite Analogue*) [49, 52, 53]. Estes materiais possuem capacidade de adsorção de diferentes compostos orgânicos lineares e cíclicos além de apresentar atividade catalítica em reações de oxidação sem perda sensível da porosidade ou destruição do material, sendo a primeira classe de MOFs (*metal-organic frameworks*) baseados em metaloporfirinas [49, 52, 53].

Estruturas similares às dos sólidos P.I.Z.A, onde metalocomplexos constituem blocos conectados a vértices metálicos (cátions metálicos ou clusters), os MOFs [51], vêm sendo desenvolvidas com a construção a partir de moléculas com atividade biomimética reconhecida e funcionalização racional. Estes compostos rígidos são obtidos por reações hidro, iônico ou solvotérmicas, apresentando microcristalinidade e propriedades semelhantes às de zeólitas, peneiras moleculares e sólidos microporosos por arranjos supramoleculares.

A estabilidade física e química de sólidos microporosos (poros com diâmetro menor que 20 Å) de interesse em catálise heterogênea [65] obtidos a partir de blocos construtores porfirínicos ou metaloporfirínicos dependem dos tipos de interação que os blocos construtores do material fazem entre si [66-68].

Sistemas supramoleculares envolvendo porfirinas podem apresentar diversas interações entre os blocos construtores, de modo a obter oligoporfirinas. Materiais ligados covalentemente podem ser classificados através do tipo de interação existente entre os macrocíclicos (Figura 5) [69, 70]:

- 1) *Através de coordenação axial:* (a) um ligante multidentado conectando os macrociclos, (b) átomo doador de elétrons na periferia de uma metaloporfirina ligando-se ao centro metálico de outra metaloporfirina ou (c) ligação metal-metal.
- 2) *Complexos sanduíche:* (e) íon metálico volumoso coordenando-se aos átomos de nitrogênio internos de dois anéis porfirínicos.
- 3) *Através de ligantes periféricos sem uso de ligação axial:* (e) coordenação de substituintes do anel porfirínico com átomos metálicos ou (f) ligação hidrogênio entre grupos da periferia dos macrociclos.

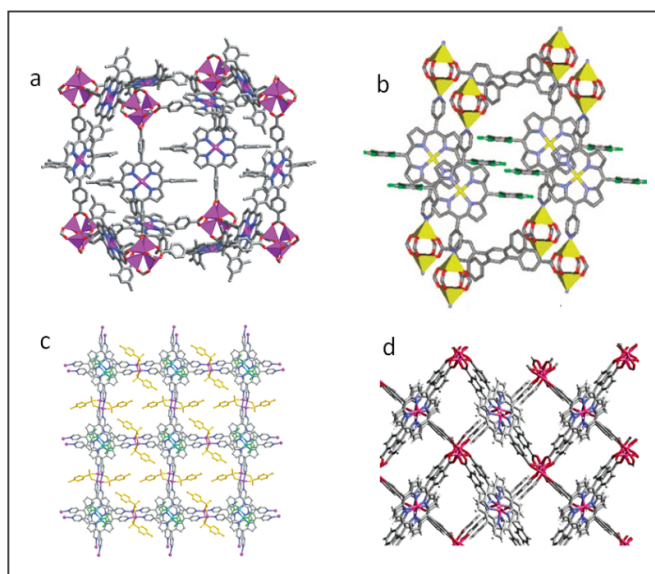


**Figura 5:** Representação esquemática dos diferentes tipos e interação em oligoporfirinas. Reproduzido com permissão de I. Beletskaya, V.S. Tyurin, A.Y. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern. Chem. Rev. 109 (2009) 1659-1713. Copyright 2009 American Chemical Society [69].

Para a obtenção de sólidos porosos robustos (isto é, com redes de poros que permanecem íntegros, mesmo após a remoção de moléculas do solvato adsorvidas durante o processo de síntese e lavagem) observam-se, nos trabalhos relatados, que as energias das ligações devem ser maiores que 134 kJ [66-68]. Muitas vezes a não obtenção de ligações efetivas entre as moléculas bloco construtoras podem levar a sólidos amorfos ou polímeros mal definidos [64, 71].

Dentre as formas de ligação entre porfirinas em estruturas supramoleculares apresentados na Figura 5, apenas as interações do tipo 3 (Figura 5 e e f), sem uso de ligação axial, seriam interessantes do ponto de vista da catálise. Estruturas formadas por complexos sanduíche ou pelo empilhamento dos cromóforos via ligação axial acabam saturando as posições de coordenação dos centros metálicos e impossibilitam a aproximação do substrato para sua conversão.

Recentemente, redes supramoleculares e MOFs porfirínicos vêm sendo obtidos através de interação com outras moléculas, abrindo mais ainda a gama de possibilidades de combinações estruturais. Fullerenos vem sendo estruturados juntamente com metaloporfirinas e aplicações cromatográficas, fotocondutoras, ópticas, construção de fios moleculares para transferência eletrônica a longa distância, entre outras vêm sendo alcançadas [72-75]. Além disso, nano estruturas de grafeno, clusters metálicos, rotaxanos, conectores orgânicos estendidos, compostos organometálicos e uma variedade de moléculas [75-78] vêm sendo utilizadas na confecção de sólidos porfirínicos auto montados, o que possibilita o desenvolvimento de novos catalisadores para processos heterogêneos, com propriedades únicas e inusitadas (Figura 6).



**Figura 6:** Exemplos de MOFs baseados em metaloporfirinas reportados na literatura: (a)  $[\text{ZnDCPMes}_2\text{P}]_3\text{Zn}_4\text{O}$ . Reproduzido com permissão de P. Thanasekaran, T-T. Luo, J. Wu, K. Lu. Dalton Trans. 41 (2012) 5437-5453. Copyright 2012 Royal Chemical Society [79]. (b) ZnPO-MOF. Reproduzido com permissão de O.K. Farha, A.M. Shultz, A.A. Sarjeant, SB.T. Nguyen, J.T. Hupp. J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 5652-5655. Copyright 2011 American Chemical Society [80]. (c)  $[(\text{AgTos})_2(\text{Zn}^{\text{II}}\text{-TpyP.DMA})]$ .



Reproduzido com permissão de P. Thanasekaran, T-T. Luo, J. Wu, K. Lu. Dalton Trans. 41 (2012) 5437-5453. Copyright 2012 Royal Chemical Society [79]. (d) PIZA-3. Reproduzido com permissão de K.S. Suslick, P. Bhyrappa, J.H. Chou, M.E. Kosal, S. Nakagaki, D.W. Smithenry, S.R. Wilson. Acc. Chem. Res. 38 (2005) 283-291. Copyright 2005 American Chemical Society [50].

## **2. Objetivos**

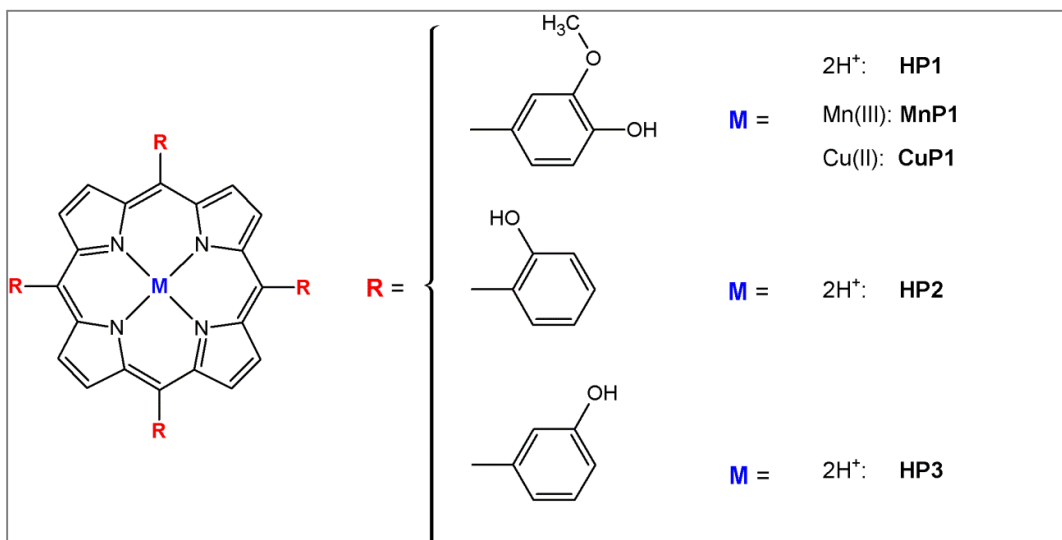
### **2.1. Objetivos Gerais**

O objetivo geral deste trabalho é planejar, sintetizar e caracterizar sólidos baseados em metaloporfirinas que possam ser utilizados como catalisadores em reações de oxidação de substratos orgânicos, cujos produtos apresentem potencial interesse industrial e farmacológico.

Para estes fins pretende-se trabalhar com manganês porfirinas em diferentes suportes sólidos, visto serem as metaloporfirinas reconhecidos catalisadores de oxidação quando utilizados em catálise homogênea. Uma parte importante deste objetivo é investigar sólidos inorgânicos resistentes e inertes às condições de reação, eficientes para a imobilização dos complexos, estáveis a processos de reciclagem dos sólidos catalíticos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- 1) Síntese e caracterização de porfirinas base livre meso substituídas com grupamentos fenílicos (Figura 7).
- 2) Metalação de ligantes porfirina com diferentes cátions manganês e cobre.
- 3) Imobilização de metaloporfirinas em sílica obtida através do processo sol-gel hidrolítico.
- 4) Metalação de porfirinas pelo método solvotérmico para obtenção de sólidos auto montados.
- 5) Investigação da atividade catalítica dos materiais obtidos baseados em metaloporfirinas em catálise homo ou heterogênea de oxifuncionalização de hidrocarbonetos.



**Figura 7:** Representação das porfirinas base livre sintetizadas utilizadas neste trabalho. R representa a substituição na posição meso do anel porfirínico por diferentes grupos fenóis e M, o(s) cátion(s) de metais de transição inserido(s) na cavidade macrocíclica. HP1: [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina]; HP2: [5,10,15,20-tetrakis(2-hidroxifenil)porfirina]; HP3: [5,10,15,20-tetrakis(3-hidroxifenil)porfirina]; MnP1: acetato de [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirinamanganês(III)]; CuP1: [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirinacobre(II)].

### 3. Materiais e métodos

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho apresentavam grau comercial ou analítico sendo empregados sem tratamento prévio ou tratados quando necessário. Após o uso, todos os reagentes foram descartados em recipientes apropriados para posterior tratamento para reutilização ou descarte final.

**Tabela 1:** Solventes e reagentes utilizados neste trabalho.

Composto	Marca (pureza)
2-Hidroxibenzaldeído	Merck (99%)
3-Cloropropiltrimetóxi silano	Aldrich (97%)
3-Hidroxibenzaldeído	Aldrich (97%)
Acetato de cobre (II)	Vetec (99%)
Acetato de manganês (II) tetra-hidratado	CRQ (99%)
Acetona	Vetec (99,5 %)
Ácido acético glacial (HOAc)	Vetec (99,7%)
Ácido clorídrico (HCl)	Synth P.A. – A.C.S. (36,5 %)
Ácido fluorídrico (HF)	Nuclear (39 – 41%)
Ácido propiônico	Aldrich (99%)
Brometo de potássio (KBr)	Aldrich 99% puro
Cicloexano	Vetec (99,5%)
Cicloexeno	Aldrich (99,5%)
Cicloocteno	Aldrich (99,5%)
Clorofórmio (CHCl <sub>3</sub> )	Vetec (99,5%)
Diclorometano (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Vetec (99,5%)
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Vetec (99,5%)
Etanol (EtOH)	Vetec (95 %)
Heptano	Aldrich (99,5%)
Hidróxido de Amônio (NH <sub>4</sub> OH)	Vetec (28 %)
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec (99%)
Iodobenzeno diacetato (PhI(OAc) <sub>2</sub> )	Aldrich (99,5%)
Isopropanol (Pr <sup>i</sup> OH)	Vetec (99,5%)
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Nuclear, P.A. -A.C.S (99,8%)
<i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF)	Vetec (99,8%)
<i>p</i> -cloranil	Aldrich (99%)
Peneira molecular (4 Å)	Merck

Pirrol	Merck
Sílica-gel	Acros Organics 0,035-0,070mm
Sílica-gel G	Acros
Sulfito de sódio	Aldrich
TEOS (tetra etil orto-silicato) - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Fluka
Tetracloroeto de carbono ( $\text{CCl}_4$ )	Merck (99,8%)
Tetraidrofurano (THF)	Merck (99,5%)
Tolueno	Synth
Trifluoreto de boro dietil éter	Aldrich
Vanilina (4-Hidróxi-3-metoxibenzaldeído)	Nuclear (97%)

### 3.1. Síntese das porfirinas base livre (HP1, HP2 e HP3)

A porfirina base livre [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina] [ $\text{H}_2(\text{T4H3MPP})$ ] – **HP1**) foi sintetizada segundo a metodologia descrita por Adler e colaboradores [37], que consiste na condensação entre quantidades estequiométricas de aldeído vanilina e pirrol em refluxo de ácido propiônico.

Em um balão de fundo redondo de 2 bocas dissolveu-se 3,81 g (20,0 mmol) de aldeído vanilina em 150 mL de ácido propiônico. Conectou-se um condensador de refluxo em uma das saídas do balão e um septo de borracha na outra saída. O sistema foi mantido sob aquecimento até atingir refluxo (141 °C) e agitação magnética. Após este período adicionou-se 1,4 mL (20,0 mmol) de pirrol recém destilado e a solução passou de incolor a marrom escuro, passando antes por amarelo, laranja e vermelho. Ao término de 60 minutos, o aquecimento e agitação foram cessados e esperou-se o sistema atingir a temperatura ambiente. Após 24 horas de repouso, o solvente foi eliminado em evaporador rotativo e o produto preto resultante lavado exaustivamente à vácuo com metanol gelado, obtendo-se um sólido roxo, denominado **HP1**.

Além deste, o método descrito por Lindsey e colaboradores [81, 82] também foi utilizado para a obtenção das hidroxi porfirinas base livre [ $\text{H}_2(\text{T2HPP})$ ] (5,10,15,20-tetrakis(2-hidroxifenilporfirina)] – **HP2**) e [ $\text{H}_2(\text{T3HPP})$ ] (5,10,15,20-tetrakis(3-hidroxifenilporfirina)] – **HP3**).

Quantidades estequiométricas de pirrol recém-destilado (0,3 mL, 5,0 mmol), o benzaldeído correspondente para cada porfirina (2-hidroxibenzaldeído para a porfirina **HP2** – 0,61 g, 5,0 mmol – e 3-hidroxibenzaldeído para a **HP3** – 0,61 g, 5,0 mmol) e diclorometano destilado sob cloreto de cálcio e armazenado em peneira molecular (500 mL), foram adicionados a um balão de fundo redondo de 1 L, com 3 bocas em

temperatura ambiente, para a obtenção de uma solução de concentração  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de cada reagente. As duas saídas laterais do balão foram fechadas com septos de borracha e à central foi conectado um condensador de refluxo. O sistema foi desaerado, mantendo-se sob atmosfera de argônio durante toda a reação, sem utilização de co-catalisador. Após 15 minutos de agitação o sistema foi protegido da luz e adicionou-se com uma seringa de vidro o catalisador ácido de ciclização, trifluoreto de boro dietil éter ( $\text{BF}_3$  eterato – 60  $\mu\text{L}$ , 0,5 mmol). Quando se observou a formação do porfirinogêneo no meio de reação, através do monitoramento da banda em 314 nm no espectro eletrônico de alíquotas retiradas em determinados períodos, adicionou-se o oxidante *p*-cloranil (0,80 g, 3,25 mmol –  $\frac{3}{4}$  mol de *p*-cloranil por mol de pirrol), mantendo o sistema em refluxo até a obtenção das respectivas porfirinas, pelo surgimento da banda Soret na região de 420 nm no espectro eletrônico.

### 3.2. Metalção da porfirina HP1 com diferentes cátions metálicos (complexos MnP1 e CuP1)

O ligante **HP1** foi metalado com acetato de manganês(II) (utilizando 10 vezes de excesso de sal do metal) em refluxo de ácido acético por 8 horas para a obtenção da manganês porfirina [83], sendo a reação acompanhada por CCD e/ou UV-Vis através de mudanças espectrais esperadas [84]. O solvente foi eliminado em evaporador rotativo e o sólido verde escuro lavado com água, para eliminar o excesso do sal do íon metálico, seco à vácuo, redissolvido em metanol e filtrado para eliminar os traços de porfirina não metalada. Novamente o solvente foi eliminado, sendo obtido o complexo  $[\text{Mn}(\text{T4H3MPP})]\text{OAc}$  – **MnP1**.

A metalção da **HP1** com acetato de cobre (II) foi feita de maneira similar à descrita com Mn(II), porém em apenas 1 hora de refluxo e com excesso de 3 vezes de acetato de cobre(II) em relação ao ligante [83, 84]. A solução vermelho sangue resultante foi levada ao evaporador rotativo, o solvente eliminado e o sólido lavado com metanol gelado para eliminação do excesso de sal de cobre utilizado. O material resultante foi purificado em coluna cromatográfica de sílica, utilizando tetraidrofurano (THF) como eluente. O sólido vermelho obtido foi denominado **CuP1** –  $[\text{Cu}(\text{T4H3MPP})]$ .

Todos os compostos foram caracterizados por UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

### 3.3 Obtenção de sólidos auto estruturados (MnPS1 e MnPSQ1)

Para a obtenção de sólidos auto-estruturados, a porfirina base livre **HP1** foi metalada com acetato de manganês(II) através do processo solvotérmico em um reator apropriado de aço inox [50]. O ligante **HP1**, o solvente N,N-dimetilformamida (DMF) e o sal metálico foram transferidos quantitativamente (em diferentes proporções de ligante e sal metálico em quantidade de matéria de 1:3, 1:5 e 1:10) para frascos de vidro cilíndricos e de fundo redondo ou chato de diferentes tamanhos, vedados com teflon, de modo que a solução ocupasse em torno de 28% do volume total do frasco de reação, garantindo a manutenção da condição solvotérmica e soluções de concentração  $0,125 \text{ mol L}^{-1}$  em relação ao ligante base livre. Os frascos foram colocados em cápsulas de teflon, que foram alocadas dentro de reatores de aço inoxidável. Os reatores foram colocados em uma estufa a  $150^\circ\text{C}$  por 48 horas. Ao final deste período, observou-se a formação de um sólido escuro e granular em todas as sínteses. O material obtido a partir da reação entre a porfirina base livre e acetato de manganês foi denominado **MnPS1**. Os sólidos foram lavados diversas vezes com DMF, metanol e acetona, apresentando-se insolúveis em tais solventes.

Um material análogo foi preparado utilizando as mesmas condições experimentais descritas para a obtenção do sólido **MnPS1**, porém adicionando-se ácido esquárico (HSQ) em quantidade de matéria três vezes maior que a do ligante, sendo obtido um sólido escuro denominado **MnPSQ1**. Todos os materiais foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, RPE e difração de raios X de pó (DRX pó).

Além das condições otimizadas de síntese descritas, outras condições de temperatura, tempo, tamanho de reator, volume de reação e uso de diferentes sais de manganês foram investigadas. No entanto, os melhores rendimentos foram obtidos nas condições já descritas.

### 3.4. Imobilização da MnP1 em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico

Para o preparo dos sólidos obtidos pela imobilização da **MnP1** em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico foram utilizadas as metodologias sol-gel com catálise ácida [85], básica [54] e ácida-nucleofílica [55] de hidrólise e condensação do alcóxido de silício.

Para todas as metodologias, em um erlenmeyer dissolveu-se **MnP1** em uma mínima quantidade de metanol (concentração aproximada de  $22 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e foram adicionados nessa ordem: o álcool (isopropanol para o sol-gel básico e etanol para o ácido e ácido-nucleofílico –  $52 \text{ mmol}$ ), água desionizada, tetraetil-ortossilicato (TEOS, fonte de silício –  $13 \text{ mmol}$ ) e o catalisador (ácido clorídrico para o sol-gel ácido – para preparar o material **MnP1A**, amônia para o básico, **MnP1B**, e ácido fluorídrico para o

ácido-nucleofílico – **MnPF1** – 2.5mmol em todas as sínteses). Utilizou-se a razão em quantidade de matéria de água:etanol:TEOS = 4:4:1 para preparar o material **MnPF1** ou 40:4:1 para os materiais **MnPA1** e **MnPB1**. Fechou-se o frasco com um septo de borracha com saída de gás para aliviar a pressão interna. Ajustou-se a temperatura para 60°C e o sistema foi mantido sob agitação magnética. Após 30 minutos de reação, o erlenmeyer foi acondicionado em local apropriado para evaporação do solvente (processo de envelhecimento), realizando-se secagens periódicas das paredes internas do frasco para evitar que o solvente retornasse ao sólido. Os sólidos formados (monólitos vítreos de cor verde) após períodos de secagem variando de 12 a 40 dias para cada metodologia utilizada, foram triturados grosseiramente e lavados separadamente por 28 h em extrator Soxhlet com metanol (solvente no qual a manganês porfirina é solúvel). O volume de solvente de lavagem foi armazenado em um balão volumétrico de 200 mL para posterior quantificação do complexo através da lei de Lambert-Beer e determinação indireta do *loading* (quantidade de matéria de manganês porfirina por grama de material).

Reações controle foram realizadas seguindo as metodologias descritas, porém sem a adição de **MnP1** para a obtenção de sólidos de sílica. Tais sólidos foram denominados **SiA**, **SiB** e **SiF**, obtidos pelas catálises ácida, básica e ácida-nucleofílica respectivamente.

Todos os materiais obtidos foram caracterizados por UV-Vis (reflectância da amostra sólida), FTIR, RPE e análises texturais (área superficial, tamanho e volume de poro).

### 3.5. Síntese do iodosilbenzeno

O iodosilbenzeno (PhIO) foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita por Saltzman e Sharefkin [86]. Iodobenzeno diacetato (3,53 g) foi adicionado a um erlenmeyer de 250 mL e a este sólido, adicionou-se lentamente 17,0 mL de uma solução de NaOH 3 molL<sup>-1</sup>, mantendo-se o sistema sob agitação com um bastão de vidro. Após a adição de todo o hidróxido de sódio, o sistema foi deixado ao abrigo da luz por 45 minutos, adicionando-se 100 mL de água deionizada após este período. O sólido amarelo obtido foi lavado com seis porções de 30 mL de água, seco à vácuo, e lavado novamente com 4 porções de 20 mL de clorofórmio. Após secagem à vácuo, o iodosilbenzeno (PhIO) foi transeferido para um dessecador contendo NaOH por 5 dias. Após este período o sólido foi armazenado em frascos ao abrigo da luz, a -10°C. O método da titulação iodométrica [87] foi utilizado para a determinação da pureza do composto (96%).



### 3.6. Investigação da atividade catalítica

A manganês porfirina **MnP1** e todos os sólidos obtidos a partir desse complexo (assim como os materiais controle) foram testados como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos (os substratos *cis*-cicloocteno, cicloexeno, cicloexano e *n*-heptano) utilizando iodosilbenzeno como oxidante (previamente sintetizado) em uma proporção molar de catalisador:oxidante:substrato de 1:10:1000. Os alcenos foram previamente purificados em uma coluna de alumina e armazenados em atmosfera de argônio. O catalisador e o oxidante, já alocados em um frasco apropriado de 2 mL e desaerados, foram suspensos no solvente (mistura entre acetonitrila e diclorometano) de grau espectroscópico e também em atmosfera de argônio. O substrato foi adicionado e a reação mantida sob agitação magnética, à temperatura ambiente, em uma câmara escura. Após 1 hora de reação foi adicionada uma solução saturada de sulfito de sódio em acetonitrila para consumir o iodosilbenzeno não reagido, inibindo a oxidação. Foram adicionados 250 µL de metanol para total solubilização do meio de reação e os produtos foram analisados em um cromatógrafo de fase gasosa. Para a quantificação dos produtos de reação foi utilizado o método da padronização interna com *n*-octanol ( $10^{-2}$  molL<sup>-1</sup> em ACN) como padrão interno.

Na catálise heterogênea a suspensão de reação foi centrifugada e o catalisador sólido lavado diversas vezes com metanol, diclorometano e acetonitrila e a fase líquida transferida para um balão volumétrico de 2 mL. Os produtos de reação foram também analisados em um cromatógrafo de fase gasosa.

Nos experimentos de reuso dos catalisadores, após o processo de extração dos produtos mencionados, os sólidos catalíticos foram lavados exaustivamente com água desionizada, secos em estufa a 120°C por 24 horas e armazenados em dessecador. Os materiais foram pesados e reutilizados e o mesmo processo descrito acima foi repetido em todas as reações de catálise heterogênea de reuso dos catalisadores.

### 3.7. Determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ )

Preparam-se soluções de concentrações conhecidas da porfirina base livre **HP1** e dos complexos **MnP1** e **CuP1**, em balões volumétricos de 10 mL previamente calibrados utilizando-se os solventes DMF para o ligante e a cobre e a zinco porfirinas e metanol para a manganês porfirina. Foram realizadas diluições sucessivas em uma célula de quartzo específica e registrados os espectros eletrônicos. As absorbâncias máximas das bandas Soret e Q dos compostos foram acompanhadas a cada medida. Após efetuadas as análises e utilizando a Lei de Lambert-Beer, foi possível determinar os coeficientes de absorvidade molar das transições eletrônicas ( $\epsilon$ ).

### 3.8. Descrição das análises físicas

**Espectroscopia Eletrônica de UV-Vis** - Os espectros de UV-Vis foram registrados em Espectrofotômetro de UV-VIS Varian Cary 100 usando células de quartzo de 0,1 cm ou de 1,0 cm de caminho óptico, entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Já os qualitativos de amostras sólidas foram registrados em cela especial para coleta de espectros de material sólido, através de reflectância e correções pela teoria de Kubelka-Munk. As análises em óleo mineral foram feitas preparando-se uma emulsão do sólido em óleo mineral. Uma gota desta emulsão foi comprimida entre duas placas de quartzo e analisada no equipamento pelo modo absorbância, o mesmo da análise das soluções.

**Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)** - As análises de infravermelho foram realizadas em Espectrofotômetro BIORAD. Preparou-se uma mistura de sólido a ser analisado e brometo de potássio (proporção 1% m/m), macerou-se a mistura até que se formasse uma massa homogênea. A mistura foi comprimida e empastilhada para posterior coleta do espectro. O espectro foi coletado com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 *scans*.

**Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)** - Medidas de RPE, polarização perpendicular, foram efetuadas no Espectrômetro Bruker EMX microX, com amostras sólidas pulverizadas. O sólido foi acondicionado em tubo de quartzo e levado para análise no aparelho. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente ou a 77K na banda-X (aproximadamente 9,5GHz). Medidas de RPE com polarização paralela foram realizadas no Espectrômetro Eleksys E500 equipado com um ER4116DM dual mode resonator.

**Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)** - Os sólidos foram suspensos em etanol e colocados sobre um porta-amostra apropriado para a análise. As amostras foram mantidas sob vácuo por 24 horas para secagem. Os espectros foram registrados num equipamento VG Microtech ESCA 3000 sob  $3 \times 10^{-10}$  mbar de pressão de vácuo usando uma radiação de  $\text{AlK}\alpha$  com resolução de 0,8 eV.

**Análise Textural** - A determinação de área superficial, volume e tamanho de poro foi realizada utilizando o método BET, usando nitrogênio como gás adsorvente a 77K, em um analisador de adsorção ASAP Micrometrics 2020. As amostras (0,2 g) foram previamente desaeradas por 1 hora em temperatura acima de 200°C e baixa pressão (menor que 0,133 Pa).

**Difratometria de raios X de pó (DRX)** - As análises por difratometria de raios X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ) com uma velocidade de varredura de  $1^\circ\text{ min}^{-1}$ , na

geometria Bragg-Bretano de  $\theta$ -2 $\theta$  (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas.

**Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)** - Para a análise por espectrometria de emissão óptica, utilizou-se um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Thermo Scientific modelo iCAP 6500 com visão axial e adição de Ítrio (Y) como padrão interno e quantificação por calibração externa com padrão de manganês. As amostras sólidas foram tratadas com solução piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ ) até solubilização total do material. Análise realizada no Laboratório de Análises Ambientais - DQUFPR.

**Cromatografia de Fase Gasosa (CG)** - A quantificação dos produtos de reação catalítica foi realizada por cromatografia gasosa no equipamento Shimadzu modelo GC – 14B equipado com uma coluna capilar DB-WAX de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm (J&W Scientific). Utilizou-se uma curva de calibração, com n-octanol como padrão interno para determinar os tempos de retenção e quantificação dos produtos.

**Análise Química Elementar (CHN)** - A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador elementar CHN, modelo Flash EA – 112 series da marca Thermo Electron Corporation, na Central de Análises do Departamento de Química – UFRJ.

**Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)** – Análises de EDS foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100KV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta amostra, sendo então aplicado um filme de carbono sobre a mesma e analisada no modo varredura.

**Espectrometria de massas** – Os espectros de massa foram determinados em um espectrômetro Bruker Esquire 3000 utilizando o método ESI (ionização por spray de elétrons a 70 eV). As soluções das amostras em diclorometano (1  $\mu\text{M}$ ) foram injetadas no equipamento e os espectros foram normalizados com base no pico de maior intensidade (100%).

**Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)** - As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostras, sendo então metalizada (depositada uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura.

**Microscopia eletrônica de transmissão (MET)** – As análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV no modo transmissão. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em acetona com o auxílio de um banho de ultra som e gotejada em uma grade em cobre (300 mesh) revestida formvar/carbon.

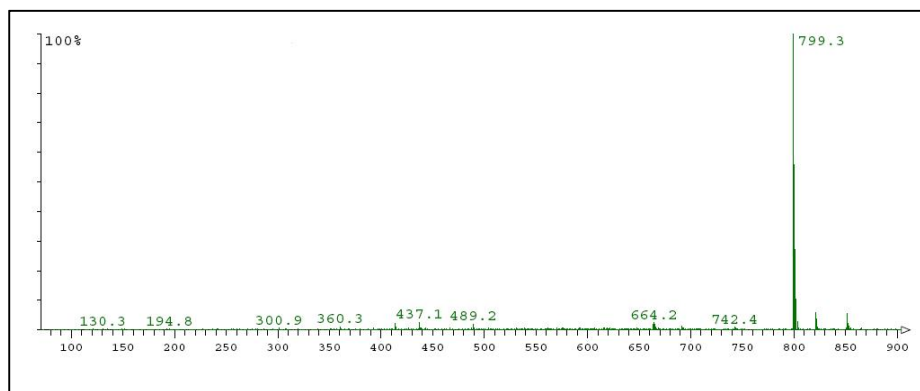
## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Síntese e caracterização das porfirinas base livre

As tentativas de síntese de três diferentes porfirinas base livre, contendo grupamentos hidroxila em diferentes posições dos anéis fenila meso substituintes do macrocíclico tetrapirrólico (Figura 7), foram seguidas de acordo com as metodologias de Lindsey [81, 82] e de Adler e Longo [37].

#### 4.1.1. Caracterização da porfirina HP1

A porfirina base livre [5,10,15,20-tetrakis(4-hidróxi-3-metoxifenil)porfirina] – **HP1** – foi obtida pelo método de Adler e Longo com um rendimento de 22% - valor esperado por essa metodologia [37, 88]. Mesmo com um baixo rendimento, o método se mostrou promissor para esta porfirina pelo uso de poucos reagentes e de baixo custo e também pela purificação rápida, com uso de pequena quantidade de solvente e eliminação do processo de cromatografia. O composto foi solúvel em solventes polares, como DMF, THF, DMSO e HOAc. A porfirina **HP1** possui fórmula molecular  $C_{48}H_{38}N_4O_8$  e massa molar calculada igual a  $798,837 \text{ g mol}^{-1}$ , como confirmado pela espectroscopia de massa do composto, que apresentou o pico referente ao íon molecular em  $799,3 \text{ g mol}^{-1}$  (Figura 8).

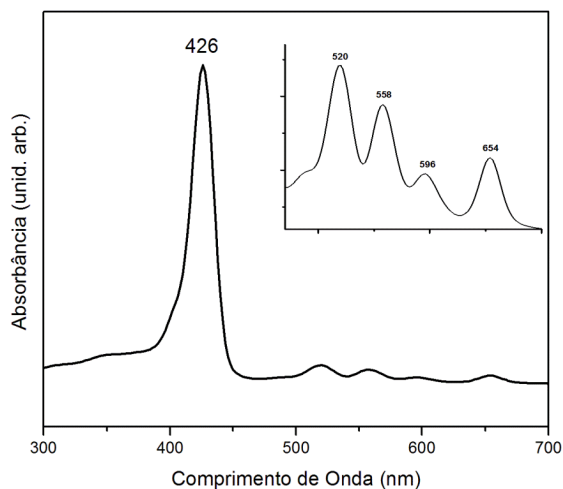


**Figura 8:** Espectro de massa para a porfirina base livre **HP1**.

#### 4.1.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis)

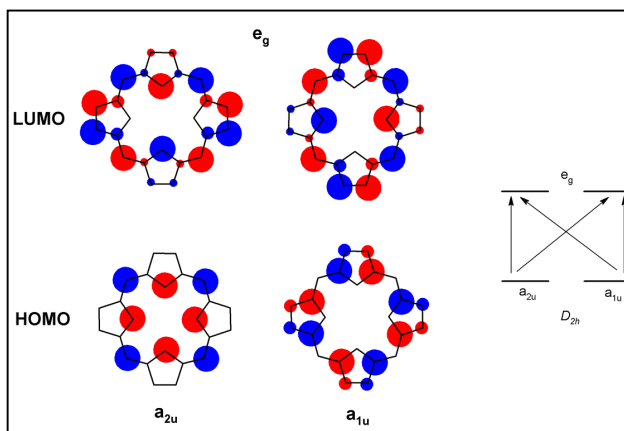
A espectroscopia eletrônica UV-Vis da **HP1** (Figura 9) mostrou a presença da banda Soret característica de porfirinas em 426 nm ( $\epsilon$  em DMF =  $4,17 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), proveniente de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel macrocíclico [84, 89]. Além da banda Soret, foi detectada também a presença de quatro bandas na região do visível denominadas

Q, com menores valores de absorptividade molar, em 520, 556, 596 e 654 nm, decorrentes também de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  porém entre outros orbitais degenerados do grupo de ponto  $D_{2h}$  [84, 88, 89].



**Figura 9:** Espectro eletrônico da solução da porfirina base livre **HP1** em DMF.

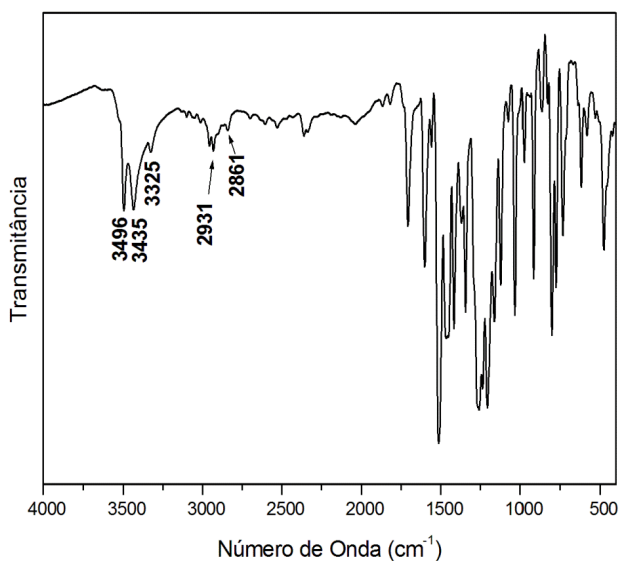
Segundo a teoria desenvolvida por Gouterman [89], as bandas observadas no espectro eletrônico são decorrentes de transições eletrônicas entre dois orbitais moleculares HOMO ( $a_{2u}$  e  $a_{1u}$ ) e dois orbitais degenerados LUMO ( $e_g$ ) em um sistema de microssimetria  $D_{2h}$  (Figura 10). Estas transições entre orbitais HOMO ligantes e LUMO antiligantes fazem o estado fundamental da porfirina passar de  $^1A_{1g}$  para o estado energético excitado  $^1E_u$ . Combinações de orbitais separam o estado excitado em dois singletos também  $E_u$ , um de mais alta energia, que dá origem à banda Soret e outro de menor energia, que origina as bandas Q [89, 90].



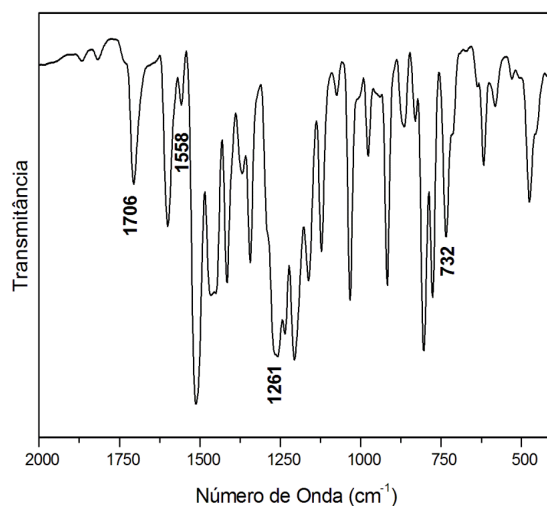
**Figura 10:** Representação esquemática dos orbitais de fronteira de uma porfirina base livre, simetria  $D_{2h}$  (as cores azul e vermelho representam fases distintas). À direita, representação das transições eletrônicas que dão origem às bandas no espectro eletrônico [89, 90].

#### 4.1.1.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O espectro vibracional do ligante **HP1** (Figura 11) apresentou as bandas referentes aos estiramentos e deformações angulares característicos de porfirinas (Figuras 11 e 12 e Tabela 2) [91, 92]. As bandas observadas confirmam a obtenção da porfirina base livre (estiramento em  $3435\text{ cm}^{-1}$  e deformação angular no plano em  $1706\text{ cm}^{-1}$  referentes ao grupamento N-H) meso substituída (deformação angular fora do plano do grupamento  $\text{CR}'\text{R}''=\text{CHR}$  em  $732\text{ cm}^{-1}$ ) contendo o grupamento 4-hidroxi (estiramento da ligação O-H,  $3496\text{ cm}^{-1}$ ), 3-metoxi ( $1261\text{ cm}^{-1}$ ) fenil, confirmando a obtenção da porfirina vanilina pura.



**Figura 11:** Espectro vibracional da porfirina base livre **HP1** em pastilha de KBr (4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 12:** Espectro vibracional da porfirina base livre **HP1** em pastilha de KBr ampliado na região de impressão digital do composto ( $2000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabela 2:** Atribuição das principais bandas observadas no espectro vibracional da amostra **HP1** em  $\text{cm}^{-1}$ .

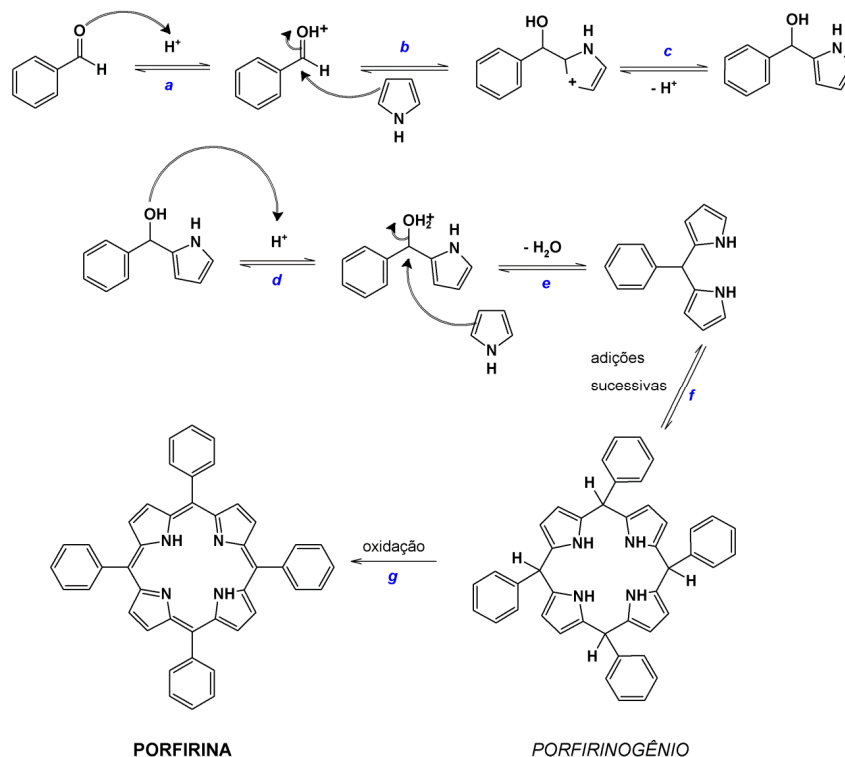
$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuição [91, 92]
420	Deformação angular fora do plano (grupo CH das fenilas)
474	Deformação angular fora do plano (grupo CH do anel porfirínico)
617	Deformação angular no plano (grupo CH das fenilas)
732	Deformação $\text{CR}'\text{R}''=\text{CHR}$ CH fora do plano
802	Deformação $\text{CH}=\text{CH}$ <i>trans</i> CH fora do plano
975	Estiramento $\text{C}=\text{C}$
1122	Deformação axial $\text{C}-\text{O}$ (Ar)
1205	Deformação CH no plano
1261	Deformação axial $\text{C}-\text{O}$ ( $\text{COCH}_3$ )
1344	Deformação axial $\text{C}-\text{N}$
1460	Deformação axial $\text{R}'-\text{CH}-\text{R}''$
1558	Absorção de aromático mononuclear 1,2,4-trissubstituído
1600	Estiramento $\text{C}=\text{C}$
1706	Deformação angular no plano, grupos $\text{N}-\text{H}$
2861	Estiramento simétrico $\text{C}-\text{H}$ (pirróis)
2931	Estiramento assimétrico $\text{C}-\text{H}$ (pirróis)
3036	Estiramento $\text{C}-\text{H}$
3325	Estiramento $=\text{C}-\text{H}$
3435	Estiramento $\text{N}-\text{H}$
3496	Estiramento $\text{O}-\text{H}$

#### 4.1.2. Tentativa de síntese da porfirina HP2

Tentou-se sintetizar a porfirina **HP2**, [5,10,15,20-tetrakis(2-hidroxifenil)porfirina], pelo método descrito por Lindsey [81, 82], partindo-se do 2-hidroxibenzaldeído – aldeído salicílico. Não foi observada a formação da porfirina através do monitoramento da solução de reação através da espectroscopia eletrônica no UV-Vis. Esperava-se que com a formação do ligante houvesse o surgimento da banda Soret na região de 400 nm, o que não foi observado.

Através do acompanhamento da reação por CCD (cromatografia em camada delgada) foi observada uma fluorescência laranja, característica de compostos macrocíclicos da classe das porfirinas, quando analisada sob luz UV [38, 93], mesmo assim este composto não foi detectado no espectro eletrônico.

A mistura de reação foi seca em evaporador rotativo e o sólido resultante mostrou-se totalmente solúvel em diclorometano. Montou-se então uma coluna cromatográfica (32 cm de altura e diâmetro interno de 1,8 cm) utilizando sílica-gel como fase estacionária e diclorometano como fase móvel. Foram eluídas 9 frações com cores diferenciadas (nesta ordem: rosa escuro, azul, verde, castanho claro, rosa claro, incolor, cinza, amarelo e preto), porém nenhuma delas apresentou a banda Soret característica no espectro eletrônico. É importante destacar que também não foram observadas as bandas características de dipirilmetenos na região de 500 nm (produto da reação *e*, Figura 13), nem do porfirinogênio, entre 250 e 350 nm (produto da reação *f*, Figura 13) [81]. Estes compostos são os intermediários na síntese de porfirinas e não foram detectados no meio de reação. Esta observação leva a crer que não foi obtida a porfirina, sendo a metodologia utilizada ineficiente.



**Figura 13:** Mecanismo de síntese da porfirina base livre 5,10,15,20-tetrakis(fenilporfirina), TPP, catalisada por próton [99-100].

Esperava-se obter a porfirina **HP2** pelo método de Lindsey, por ser uma síntese racional, com o uso de catalisadores específicos para a condensação entre o pirrol e o benzaldeído e ciclização dos dipirrometanos formando porfirinogênio (trifluoreto de boro dietil éter) e oxidação do porfirinogênio à porfirina (*p*-cloranil), além de condições



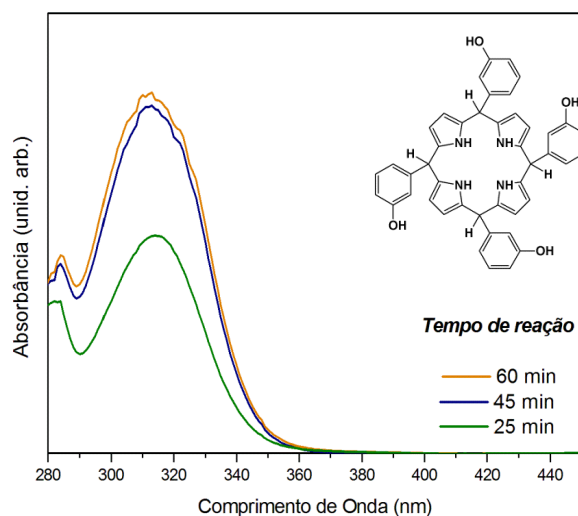
brandas de reação, como o sistema diluído e temperatura ambiente. Porém, observou-se na literatura relatos de que a síntese desta porfirina foi feita através da hidrólise dos grupamentos metóxi substituintes da [5,10,15,20-tetrakis(2-metoxifenilporfirina)], formando atropisômeros [94-96], por dificuldade da obtenção direta a partir do aldeído salicílico. No entanto, esta metodologia não foi avaliada em nosso trabalho.

Uma das prováveis causas desta porfirina não ter sido obtida pode estar associada à primeira etapa do mecanismo de síntese de macrocíclicos tetrapirrólicos (Figura 13), já que não foi observada a formação de dipirrilmetano, produto da primeira etapa do mecanismo de adições.

#### 4.1.3. Síntese da porfirina HP3

A metodologia de Lindsey, foi utilizada também na tentativa de obtenção da base livre [5,10,15,20-tetrakis (3-hidroxifenilporfirina)] **HP3** [81, 82]. O processo de síntese foi acompanhado por espectroscopia eletrônica, onde pode-se acompanhar os intermediários de reação.

Nos primeiros 25 minutos, após adição do catalisador ácido de ciclização ( $\text{BF}_3$  eterato), já é possível observar a formação do porfirinogênio que apresenta uma banda característica em 314 nm, macrocíclico resultante da condensação entre quatro moléculas de pirrol e o benzaldeído (Figura 14). Outros compostos formados a partir da condensação entre aldeído e pirrol podem apresentar absorção na mesma região do espectro, como polímeros oxidados e dipirrometanos [81]. Acredita-se que houve a formação desses produtos secundários, uma vez que após a adição do oxidante *p*-cloranil não houve o desaparecimento da banda em 314 nm (Figura 14).

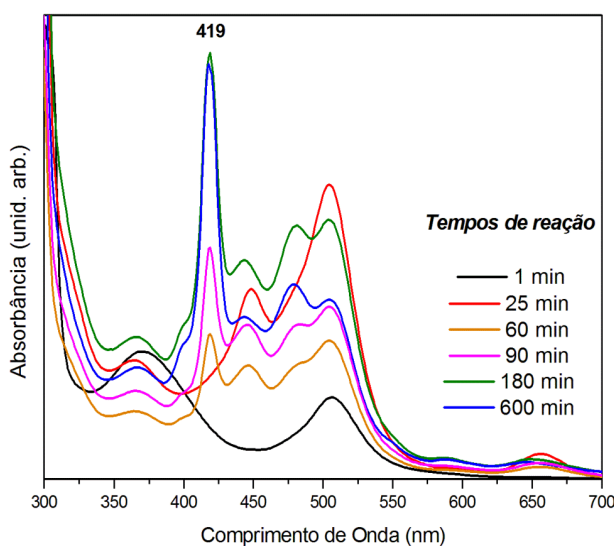


**Figura 14:** Espectro eletrônico da síntese da **HP3** após a adição do eterato de  $\text{BF}_3$ .

Após adição de *p*-cloranil observou-se o surgimento da banda em 419 nm (banda Soret) confirmando a oxidação do porfirinogênio à porfirina, um composto com onze insaturações conjugadas (Figura 15).

Porfirinas base livre apresentam ainda quatro bandas na região do visível, próximas dos comprimentos de onda 515, 550, 590 e 650 nm, denominadas bandas Q [84, 89]. São observadas seis bandas em comprimentos de onda acima do da banda Soret, porém somente as transições em 587 e 654 nm podem ser provenientes do anel porfirínico (bandas Q). As outras duas bandas Q podem estar mascaradas no conjunto entre 420 e 550 nm e as bandas em 443, 481 e 506 nm podem ser atribuídas às transições eletrônicas de produtos de oxidação secundários visto que não coincidem com as regiões de absorção do espectro da porfirina.

Após 10 horas de reação, quando a razão entre a absorbância da banda Soret e da banda atingiu o seu valor máximo em relação a banda Q em 587 nm, a reação foi interrompida, obtendo-se um sólido avermelhado e uma solução escura.



**Figura 15:** Espectros eletrônicos da síntese da **HP3** após a adição do oxidante em diferentes tempos (preto: 1 min; vermelho: 25 min; laranja: 60 min; magenta: 90 min; verde: 180 min; azul: 600 min).

Foi detectada a presença da porfirina tanto no precipitado como no sobrenadante por UV-Vis (banda Soret em 419 nm). A mistura de reação foi levada ao evaporador rotativo, o solvente eliminado e o sólido resultante foi solubilizado em quantidade mínima de DMSO para purificação em coluna cromatográfica utilizando sílica gel como fase estacionária e DMSO como fase móvel [95, 101].

Foram coletadas três frações distintas na purificação por cromatografia em coluna, sendo que porfirina **HP3** foi separada na segunda fração e apresentou uma impureza com absorção na região de 300 nm no espectro eletrônico. Problemas na eliminação do solvente – alto ponto de ebulição, 190°C – impossibilitaram o prosseguimento da purificação desta porfirina. Técnicas de precipitação, cristalização, extração, eliminação do solvente, entre outras, já foram testadas e nenhuma se mostrou eficiente para a obtenção da porfirina sólida pura. Diante de tais dificuldades a porfirina não foi purificada e não foi utilizada no decorrer deste trabalho.

## 4.2. Caracterização das metaloporfirinas

### 4.2.1. Obtenção e caracterização da manganês porfirina MnP1

A metalação da **HP1** com acetato de manganês(II) resultou em um sólido verde escuro, denominado **MnP1**, solúvel em solventes polares como metanol, etanol, acetona, ACN, DMF, DMSO, HOAc e também em DCM e DCE, com rendimento na faixa de 90% baseado na porfirina base livre. A manganês porfirina possui fórmula molecular  $C_{50}H_{39}MnN_4O_{10}$  e massa molar calculada igual a 910,810 g mol<sup>-1</sup>. Este valor foi confirmado pelo espectro de massa da metaloporfirina (Figura 16), que apresentou o íon molecular de massa 851,2 g mol<sup>-1</sup>, referente apenas ao cátion manganês porfirina, sem a contribuição do contra-íon acetato (59 g mol<sup>-1</sup>).

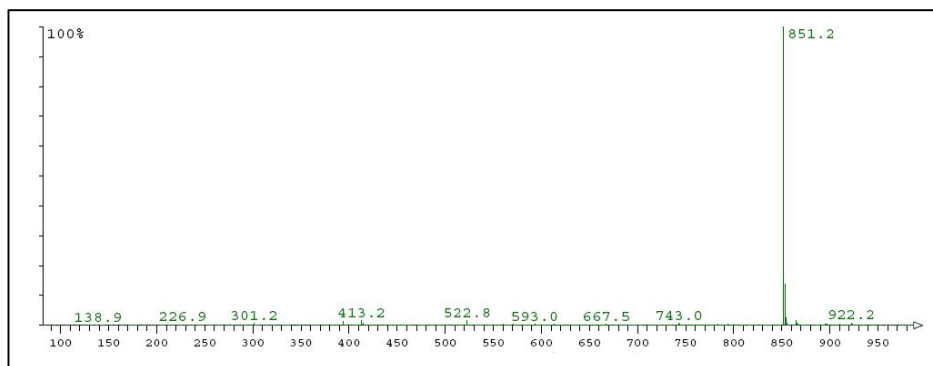
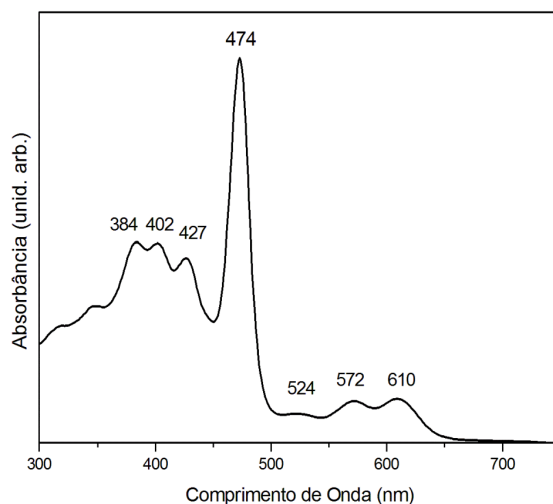


Figura 16: Espectro de massas da manganês porfirina **MnP1**.

#### 4.2.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis)

A metalação do ligante porfirina base livre **HP1** foi observada no espectro eletrônico da solução de **MnP1** em metanol (Figura 17). O deslocamento batocrômico da banda Soret do cromóforo, de 426 nm observada para a porfirina base livre para

474 nm no composto metalado, e a redução do número de bandas Q, de quatro para três (524, 572 e 610 nm) indicam a obtenção da manganês(III) porfirina [83, 85, 102].



**Figura 17:** Espectro eletrônico da solução da manganês porfirina **MnP1** em metanol.

**Tabela 3:** Valores dos coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ , em  $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas Soret e Q da **MnP1** em DMF e metanol.

Comprimento de onda (nm)	Metanol	DMF
610	$5,7 \times 10^3$	$5,8 \times 10^3$
572	$5,4 \times 10^3$	$5,2 \times 10^3$
474	$4,8 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$

A mudança de simetria da porfirina base livre ( $D_{2h}$ ) para a metaloporfirina ( $D_{4h}$ ) leva a uma mudança nas transições eletrônicas permitidas pelas regras de seleção da espectroscopia eletrônica de UV-Vis, reduzindo o número de bandas Q de quatro no ligante porfirina para três no complexo [84, 89]. O deslocamento da banda Soret para uma região de menor energia do espectro para a manganês porfirina pode ser explicado por uma série de fatores, que incluem o tamanho do cátion metálico. A cavidade porfirínica possui um tamanho médio de 60 pm, acomodando perfeitamente no seu interior íons de tamanho igual ou inferior, como por exemplo o íon Mn(III) que possui o raio atômico de 60 pm. A complexação deste cátion com o ligante macrocíclico se dá de forma efetiva com a total acomodação do metal na cavidade. Assim, os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  ( $e_g$ ) do metal interagem mais efetivamente com os orbitais de fronteira da porfirina ( $e_g^*$ ) pois são adequados por simetria, perturbando o sistema e

causando um abaixamento das energias envolvidas nas transições eletrônicas, caracterizando o efeito batocrômico [84, 89, 93, 102].

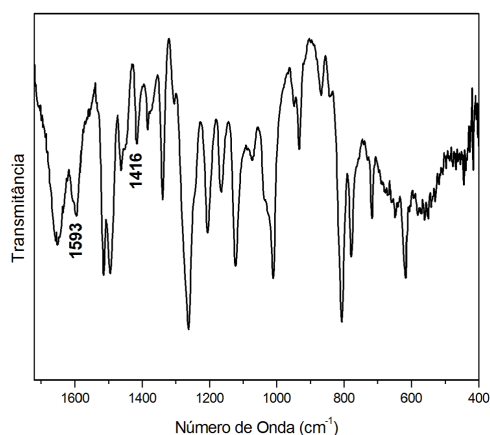
Além disso, as bandas observadas entre 330 e 430 nm são atribuídas à transferência de carga ligante-metal (TCLM) entre os orbitais  $\pi$ ,  $a_{1u}$  e  $a_{2u}$  da porfirina e o orbital  $e_g$  do metal, também de simetria  $\pi$  [102-104]. Dessa forma, pode-se afirmar que a porfirina estabilizou manganês(III) mesmo sendo utilizado para síntese o cátion na forma divalente. O íon Mn(II) possui raio atômico maior que o da cavidade macrocíclica (83 pm), não encaixando ali, ficando para fora do plano do ligante. Esta configuração levaria a uma menor interação entre os orbitais metálicos e os do ligante, não havendo o deslocamento da banda Soret. Para Mn(II) porfirinas, espera-se a banda Soret próxima a 420 nm [102, 103]. Durante o processo de metalação, o cátion Mn(II) é oxidado pelo oxigênio do ar, complexando na forma trivalente.

A banda em 427 nm, coincidente com a posição da banda Soret da base livre, poderia indicar contaminação da amostra por traços do ligante não metalado [84, 89]. Porém, após análise comparativa da CCD da porfirina base livre e da metaloporfirina sob luz UV (comprimento de onda de 365 nm), utilizando THF como eluente, não se observou fluorescência após o processo de metalação. Porfirinas base livre apresentam intensa fluorescência alaranjada quando analisadas sob luz UV, decorrente das transições eletrônicas entre os estados singleto fundamental ( $^1A_{1g}$ ) e excitado ( $^1E_u$ ). O elétron excitado, ao retornar para o estado fundamental, emite um fóton, característico da fluorescência. Ao metalar o ligante há a perda da fluorescência (exceto para cátions divalentes de Mg, Zn, Cd, Sn e Ba) [38, 93], proveniente da inserção de centro paramagnético, pelo intenso acoplamento spin-órbita no sistema [93]. Após a corrida cromatográfica não foi observada fluorescência, podendo-se afirmar que a banda em 427 nm é proveniente de transferência de carga ligante-metal (TCLM) e não de contaminação do composto metalado por porfirina base livre [102-104].

#### 4.2.1.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O espectro de infravermelho da manganês(III) porfirina (Figura 18) mostra, além das bandas relacionadas aos modos vibracionais característicos dessa classe de compostos, distribuídas na região de número de onda de 500 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , as mudanças espectrais relacionadas ao processo de metalação, como o desaparecimento das bandas referentes aos modos vibracionais da ligação N-H a cerca de 3400  $\text{cm}^{-1}$  (banda fina e de média intensidade) e 1700  $\text{cm}^{-1}$  (banda fina e de média intensidade) típicos de porfirinas base livre (Figura 18 e Tabela 4). As bandas em 1593 e 1416  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a estiramentos de carboxilatos, no caso, do

grupamento acetato. A presença dessas bandas é coerente com o estado de oxidação 3+ do manganês, pois dessa forma há o balanço de cargas.



**Figura 18:** Espectro de infravermelho da manganês porfirina **MnP1** em pastilha de KBr, ampliado na região de impressão digital do composto (*fingerprint* – 1700 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabela 4:** Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR da **MnP1** em  $\text{cm}^{-1}$ .

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuição [92, 93]
474	Deformação angular fora do plano (grupo CH do anel porfirínico)
617	Deformação angular no plano (grupo CH das fenilas)
667	Deformação C=C ( <i>cis</i> - pirróis)
783	Deformação CR'R''=CHR CH fora do plano
812	Deformação CH=CH <i>trans</i> CH fora do plano
1041	Estiramento C=C
1126	Deformação axial C-O (Ar)
1240	Deformação axial C-O (COCH <sub>3</sub> )
1373	Deformação axial C-N
1416	Estiramento simétrico C=O (acetato)
1560	Absorção (aromático mononuclear 1,2,4-trissubstituído)
1593	Estiramento assimétrico C=O (acetato)
2927	Estiramento CH (pirróis)
2960	Estiramento CH (pirróis)
3425	Estiramento O-H

De acordo com a classificação de Deacon e Phillips [105] pode-se relacionar a diferença entre os números de onda dos estiramentos simétrico e assimétrico de carboxilatos com sua forma de interação com centros metálicos, que pode ser como contra-íon, coordenado monodentado, bidentado ou em ponte. No espectro obtido para a **MnP1** (Figura 18 e Tabela 4), são observadas as bandas referentes aos estiramentos simétrico ( $1416\text{ cm}^{-1}$ ) e assimétrico ( $1593\text{ cm}^{-1}$ ) do grupamento acetato. A diferença entre esses dois valores é de  $177\text{ cm}^{-1}$ , valor próximo ao relatado para o acetato como contra-íon (entre  $164$  e  $171\text{ cm}^{-1}$ ), o que leva a crer que este está na forma iônica, fazendo o balanço de carga e não coordenado axialmente à porfirina [92, 105].

#### 4.2.1.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A análise de RPE do material **MnP1** foi realizada a  $77\text{ K}$ , na banda X, tanto em estado sólido como em solução, com o campo de microondas ( $H_1$ ) perpendicular ao campo magnético estático ( $H_0$ ), ou seja, pelo método convencional.

Em metaloporfirinas, os centros metálicos apresentam microssimetria  $D_{4h}$  e geometria plano quadrada. Para o Mn(III),  $d^4$ , spin alto, sua configuração eletrônica é  $e_g^2 a_{1g}^1 b_{2g}^1$ , tendo os quatro elétrons desemparelhados e spin eletrônico total ( $S$ ) igual a 2. Mesmo sendo paramagnético, centros mononucleares de Mn(III) frequentemente não apresentam sinais nas análises de RPE convencional, mesmo a baixas temperaturas [91, 106, 107]. Geralmente a ausência de sinal no RPE está relacionada ou a grandes desdobramentos de campo zero ou a processos rápidos de relaxação de spin, como é o caso do Mn(III) [108].

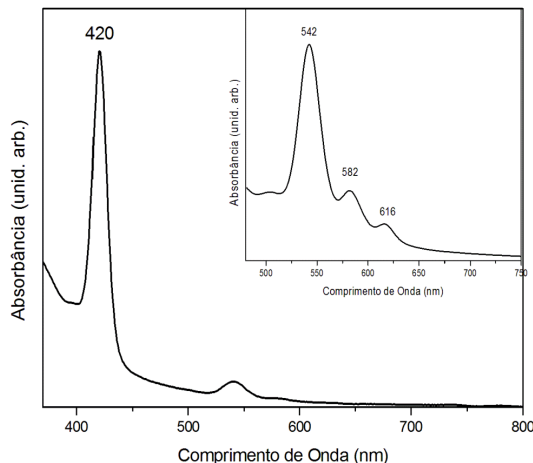
Como esperado, em ambas as análises de RPE não foram observados sinais, o que indica a presença de espécies Mn(III) mononucleares no material analisado [107], consistente com a metalação da porfirina com íons de Mn(III) [91].

#### 4.2.2. Caracterização da cobre porfirina CuP1

A reação entre a porfirina base livre **HP1** e o acetato de cobre (II) resultou em um composto vermelho intenso, denominado **CuP1**, solúvel em solventes polares como etanol, acetona, acetonitrila, ácido acético, THF, DMF e DMSO e também menos polares, como diclorometano e clorofórmio, em rendimento de aproximadamente 100% em apenas 3 horas de reação. O composto possui fórmula química  $C_{50}H_{36}CuN_4O_{10}$  e massa molar calculada igual a  $860,38\text{ g mol}^{-1}$ .

#### 4.2.2.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia eletrônica é uma ferramenta importante na caracterização de porfirinas e metaloporfirinas. Assim como na metalação da **HP1** com o sal de manganês, a inserção de um átomo de cobre na cavidade porfirínica causa a mudança de microssimetria do sistema, de  $D_{2h}$  na base livre para  $D_{4h}$  no complexo. Como consequência do aumento de simetria, o número de bandas Q foi reduzido de quatro na base livre (Figura 9) para três na cobre porfirina (542, 582 e 616 nm) [83, 84, 89].



**Figura 19:** Espectro de UV-Vis da solução da cobre porfirina **CuP1** em THF. Figura inserida no canto superior direito: ampliação da região referente às bandas Q.

**Tabela 5:** Coeficientes de absortividade molar ( $\epsilon$ ) das bandas da **CuP1** em DMF.

Banda	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
Soret	420	239 980
Q	542	14 608
	582	3 740

Ao contrário do observado para a manganês porfirina, no composto **CuP1** observa-se o deslocamento hipsocrômico das principais bandas do complexo de cobre em relação às bandas da base livre **HP1**. O deslocamento hipsocrômico caracteriza-se pelo aumento de energia das transições eletrônicas, ou seja, as bandas observadas são deslocadas para regiões de menor comprimento de onda no espectro eletrônico (deslocamento para o azul). O íon Cu(II), rico em elétrons (configuração eletrônica  $3d^9$ ) acaba injetando densidade eletrônica nos orbitais moleculares antiligantes da porfirina num processo de retrodoação, o que aumenta a energia disponível para transições eletrônicas, resultando no deslocamento hipsocrômico [84].



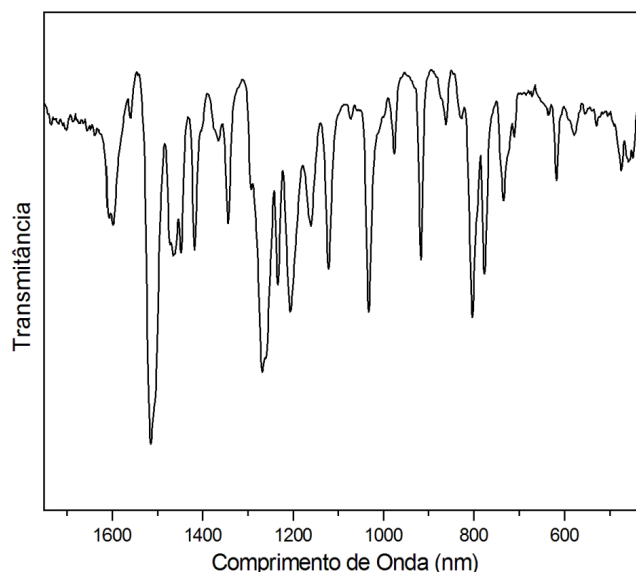
O deslocamento da banda Soret da porfirina base livre para a cobre porfirina foi de 426 para 420 nm (Figura 19). Todas as bandas Q também sofreram deslocamentos em relação às bandas da **HP1**.

#### 4.2.2.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A análise do espectro vibracional da cobre porfirina (Figura 20) confirma a metalação do ligante **HP1** pela ausência das bandas relacionadas aos modos vibracionais da ligação N-H a cerca de  $3400\text{ cm}^{-1}$  (banda fina e de média intensidade) e  $1700\text{ cm}^{-1}$  (banda fina e de média intensidade) típicos de porfirinas base livre [91, 92]. Além disso, são observadas as bandas referentes aos modos vibracionais do esqueleto porfirínico e dos substituintes nas posições meso (Tabela 6).

**Tabela 6:** Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR da **CuP1** em  $\text{cm}^{-1}$ .

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuição [91, 92]
475	Deformação angular fora do plano (C-H do anel porfirínico)
618	Deformação angular no plano (grupo CH das fenilas)
777	Deformação CR'R''=CHR CH fora do plano
828	Deformação CH=CH <i>trans</i> CH fora do plano
1033	Estiramento C=C
1121	Deformação axial C-O (Ar)
1233	Deformação axial C-O (COCH <sub>3</sub> )
1367	Deformação axial C-N
1560	Absorção (aromático mononuclear 1,2,4-trissubstituído)
2934	Estiramento CH (pirróis)
2956	Estiramento CH (pirróis)
3437	Estiramento O-H



**Figura 20:** Espectro vibracional da cobre porfirina **CuP1** em pastilha de KBr, ampliado na região de *fingerprint* (1700 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.3. Caracterização dos sólidos auto estruturados (**MnPS1** e **MnPSQ1**)

O processo solvotérmico foi utilizado na tentativa de se obter sólidos estruturados ou auto organizados, contendo metaloporfirinas derivadas da porfirina base livre **HP1**, como bloco construtor. Espera-se que as unidades construtoras secundárias (SBUs) sejam *clusters* metálicos de manganês, cobre ou zinco, com ou sem o uso de uma molécula atuando como espaçadora entre os anéis porfirínicos.

A síntese solvotérmica é um método utilizado no preparo de diversos materiais, como óxidos, cerâmicas, zeólitas, metais, semicondutores, polímeros, nanopartículas, MOFs, entre outros. Segundo Demazeau, a condição solvotérmica pode ser definida como a condição de reação onde transformações químicas ocorrem em sistema fechado, em um solvente em temperatura acima do seu ponto de ebulição e abaixo de sua temperatura supercrítica [109, 110]. Em sistemas de atmosfera estática e pressão autogênea, propriedades físico-químicas dos reagentes e do próprio solvente são alteradas, levando reações químicas à novas barreiras energéticas não alcançadas em sistemas de atmosfera dinâmica.

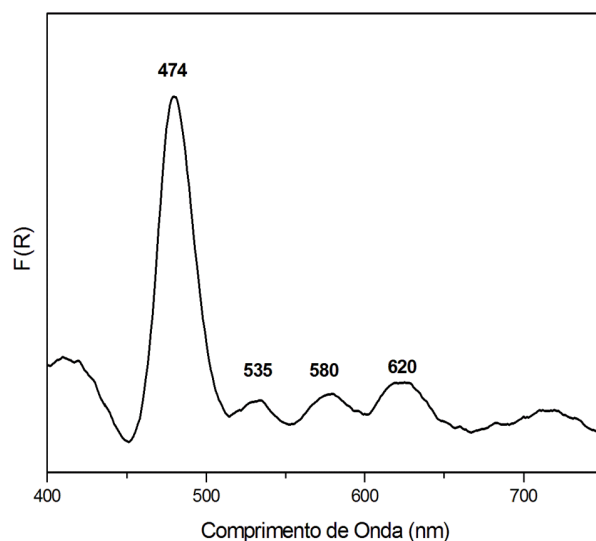
##### 4.3.1. Caracterização do sólido **MnPS1**

A reação entre a porfirina base livre **HP1** e acetato de manganês em DMF sob condições solvotérmicas resultou em um sólido preto denominado **MnPS1**, insolúvel em todos os solventes em que **HP1** e **MnP1** foram solúveis, sendo parcialmente

solubilizado em meio ácido ou alcalino aquoso – o espectro eletrônico da solução marrom resultante não apresentou a banda Soret em 426 nm nem em 474 nm, evidenciando a ausência do cromóforo em solução aquosa ou até mesmo sua destruição (Figura não apresentada).

#### 4.3.1.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis)

O espectro de UV-Vis em óleo mineral do sólido **MnPS1** (Figura 21) apresentou a banda Soret característica da manganês porfirina em 474 nm, além das bandas Q (535, 580 e 620 nm), confirmando a presença da manganês (III) porfirina **MnP1** no material [83, 85, 102]. Além disso, pode-se dizer que este sólido obtido pelo processo solvotérmico não é constituído apenas de Mn(III) porfirina, mas apresenta algum tipo de organização com porfirinas como blocos construtores da estrutura, visto ser o sólido insolúvel nos solventes orgânicos onde **HP1** e **MnP1** foram solúveis.

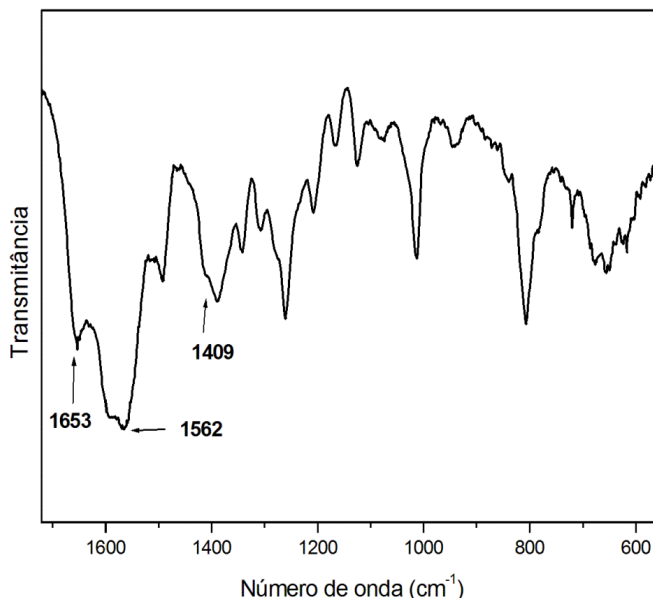


**Figura 21:** Espectro de UV-Vis por reflectância difusa do sólido **MnPS1**, onde  $F(R)$  é uma função de reflectância dada pela Teoria de Kubelka-Munk e igual a  $(1 - R)^2/2R$ , sendo  $R$  a reflectância relativa.

#### 4.3.1.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O espectro vibracional (Figura 22) do sólido **MnPS1** apresenta o mesmo padrão observado para a **MnP1** (Figura 18), com as bandas características de metaloporfirinas, indicando a presença do cromóforo na estrutura do material. Assim como na manganês porfirina, são observados estiramentos relativos ao grupo acetato (Tabela 7), com a diferença entre os números de onda dos estiramentos assimétrico e

simétrico igual a  $172\text{ cm}^{-1}$ , valor correspondente ao acetato como contra-íon [92, 105]. Esta observação está de acordo com o espectro eletrônico (Figura 21), que indica que a porfirina está metalada com íons Mn (III), sendo necessária a presença de um ânion para o balanço de cargas. Outra banda de interesse é a relacionada ao estiramento do grupo C=O em  $1653\text{ cm}^{-1}$ , proveniente de moléculas de N,N-dimetilformamida, solvente de síntese, que estão presentes no sólido [111]. Na Tabela 7 estão listadas as atribuições dos principais modos vibracionais observados para o sólido **MnPS1**.



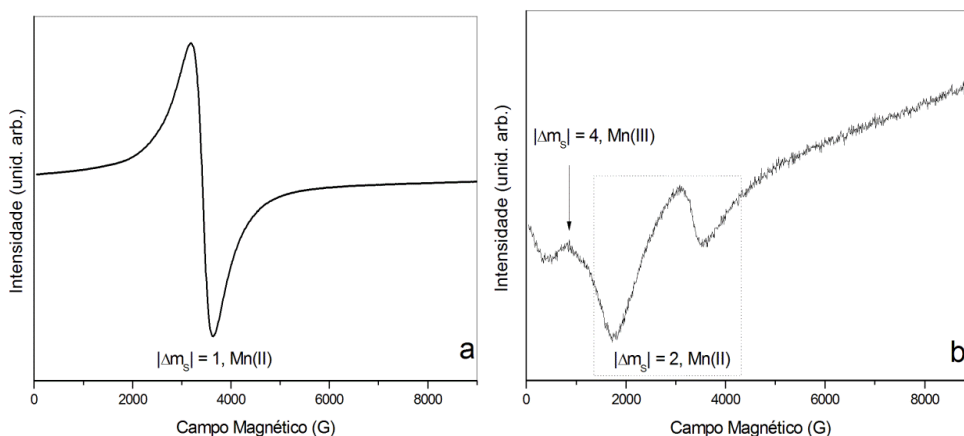
**Figura 22:** Espectro de infravermelho do sólido **MnPS1** em pastilha de KBr, ampliado na região de impressão digital do composto ( $1700\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabela 7:** Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR do sólido **MnPS1** em  $\text{cm}^{-1}$ .

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuição [91, 92]
447	Deformação angular fora do plano (grupo CH das fenilas)
663	Deformação C=C ( <i>cis</i> )
802	Deformação CR'R''=CHR CH fora do plano
1265	Deformação axial C-O (COCH <sub>3</sub> )
1388	Absorção éter aromático (aril-O-CH <sub>3</sub> )
1409	Estiramento simétrico C=O (acetato)
1562	Estiramento assimétrico C=O (acetato)
1653	Deformações de ligação C-O de DMF

#### 4.3.1.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A análise de ressonância paramagnética (RPE) do material com polarização perpendicular (RPE convencional), banda X, mostrou-se diferente do espectro da **MnP1**, apresentando um sinal largo em  $g = 2$ , proveniente portanto da presença de espécies Mn (II) no sólido **MnPS1** (Figura 23a) [107]. Esta absorção em torno de 3500 G, característica de espécies Mn (II), deve-se à uma transição eletrônica permitida pelas regras de seleção, com  $\Delta m_s = \pm 1$ . Sabendo-se que a porfirina está metalada com íons Mn(III) no sólido **MnPS1** (visto ter sido confirmada a presença da manganês (III) porfirina pela técnica de UV-Vis), e esta espécie não apresenta sinal nesta técnica, este sinal intenso referente a Mn (II) pode ser atribuído à presença de íons de Mn (II) no sólido **MnPS1** atuando como íons auxiliares na auto estruturação dos blocos construtores Mn (III) porfirina (Figura 26) [107].



**Figura 23:** Espectros de RPE a 77K, Banda X para o material **MnP1** em (a) polarização perpendicular e (b) polarização paralela.

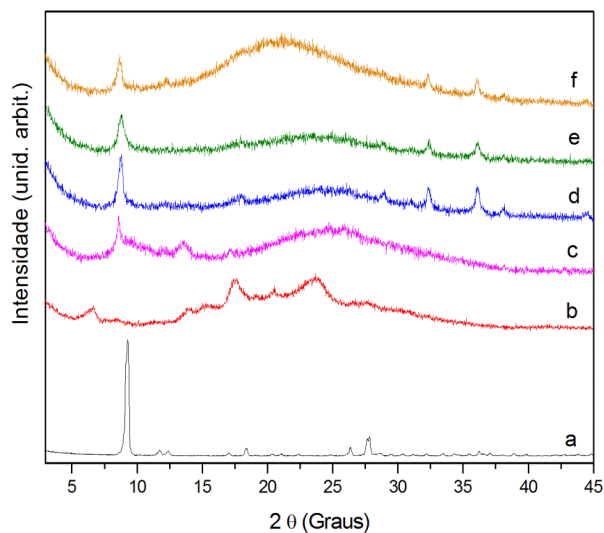
A caracterização da presença de espécies de Mn (III) metalando a porfirina e Mn (II) atuando como íon estruturante do sólido **MnPS1** foi possível através da análise de RPE com polarização paralela ao eixo de magnetização (Figura 11b) (análise de RPE não-convencional). Esta técnica permitiu a detecção do sinal correspondente às transições proibidas do Mn (III) e Mn (II) -  $\Delta m_s \neq 1$ . A transição de  $\Delta m_s = \pm 4$ , presente como uma absorção em torno de 900 G (Figura 23b) está relacionada a espécies Mn (III), ou seja, os cátions que estão metalando as porfirinas na cavidade porfirínica, sugerindo a presença da manganês (III) porfirina como bloco construtor [112, 113]. Juntamente com as observações no espectro perpendicular, os centros paramagnéticos Mn (II) podem estar estruturando o material, por exemplo, coordenados à periferia das metaloporfirinas, interconectando-as, fazendo o papel de

íons estruturantes num modelo de formação de um *metal-organic framework* (MOF) (Figura 26) [114]. As absorções entre 2000 e 4000 G observadas no espectro de polarização paralela (Figura 23b, retângulo pontilhado) se devem à transições de  $\Delta m_S = \pm 2$  características de espécies Mn(II) [115].

#### 4.3.1.4. Difratometria de raios X de pó (DRX pó)

Os difratogramas de raios X de pó (Figura 24) dos compostos sintetizados apresentaram padrões distintos. Primeiramente, o sal de partida usado para a reação de metalação, acetato de manganês (II), a porfirimina base livre **HP1** e a manganês porfirimina **MnP1** foram caracterizadas por DRX de pó (Figuras 24a, b e c, respectivamente).

Padrões característicos para o sal de manganês e para a base livre foram obtidos [116] (Figura 24 a e b). A **MnP1** apresentou um pico em 8,58 graus (em valores de  $2\theta$ ) que pode ser atribuído à uma eventual organização das metaloporfirinas planares quando arranjadas no suporte para a análise. Estes planos podem difratar os raios X e originar o pico de difração visto, mas esta difração não está diretamente relacionada à estrutura com efetivos planos de difração, devido à ausência de picos secundários na análise (Figura 24c).

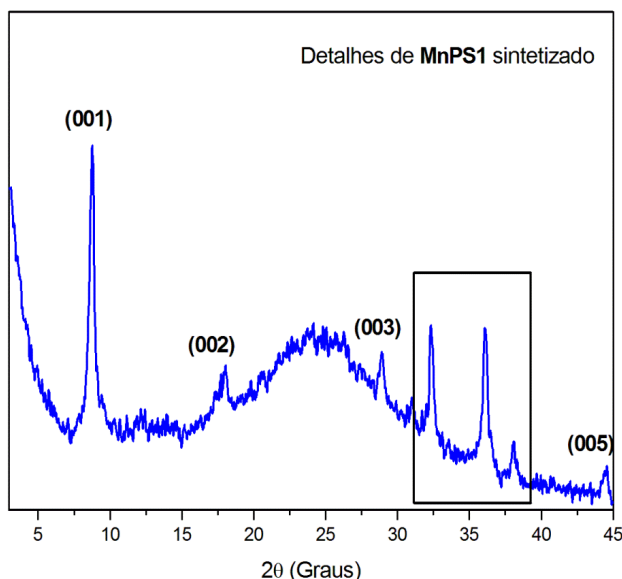


**Figura 24:** Difratomogramas de raios X de pó das amostras (a) acetato de manganês (II); (b) **HP1**; (c) **MnP1**; (d) **MnP1**; (e) **MnP1** ativado e (f) **MnP1** ressolvatado.

Quando o sólido **MnP1** foi analisado por DRX de pó (Figura 24d), um padrão de difração diferente dos sólidos anteriormente analisados foi observado. Foi observado um pico de difração na região de 10 graus deslocado em comparação com

o observado na análise da metaloporfirina (Figura 24c), aparecendo em 8,76 graus, originando uma distância de 10,08 Å ( $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ). Esta reflexão pode ser atribuída ao plano com índice de Miller (hkl) (001) [117], que sugere uma rede cristalina ordenada. A análise mais detalhada da região é apresentada na Figura 25, e também são atribuídos aos planos com índices (002), (003) e (005) [117], confirmando que o sólido obtido apresenta mais planos de difração em comparação com **MnP1**, sugerindo um material com maior cristalinidade.

O sólido **MnPS1** também apresentou picos de difração em planos de curta distância, entre 32 e 39 graus. Estas distâncias foram calculadas através da Lei de Bragg e apresentam resultados em torno de 2,50 Å, podendo ser atribuídas à distâncias entre dois centros metálicos na estrutura dos clusters de íons de manganês que atuam como conectores entre as porfirinas. Contudo, a presença destes picos também sugere que a estrutura cristalina observada para **MnPS1** é diferente da estrutura observada para os blocos construtores **MnP1**, sugerindo novamente algum tipo de organização dessas porfirinas em sólidos como por exemplo nos observados para MOF [117, 119].



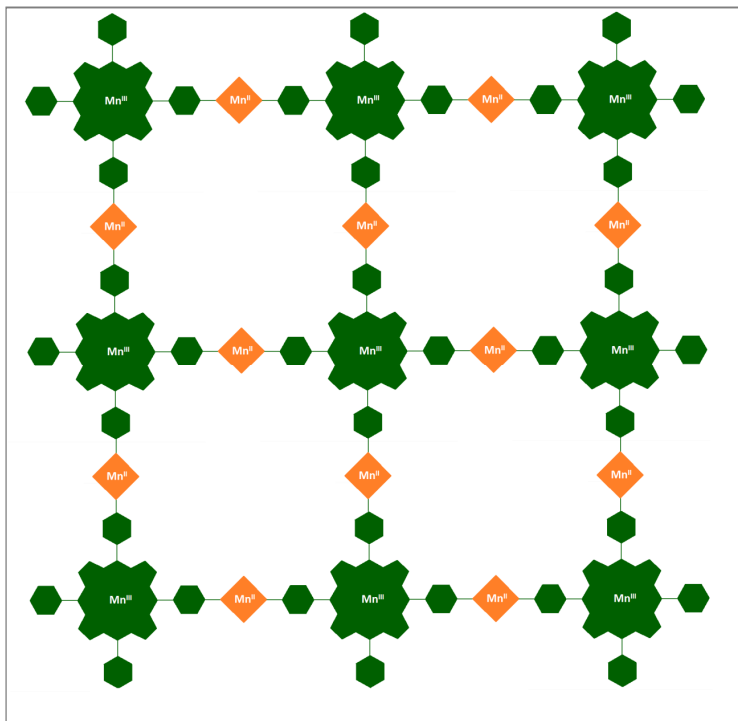
**Figura 25:** Difractogramas de raios X de pó da amostra **MnPS1** após sua síntese e processos de purificação.

Para investigar a robustez do material **MnPS1** quanto a processos de secagem, evacuação e ressolvatação, o sólido foi suspenso em THF e em seguida exaustivamente seco à temperatura ambiente sob vácuo por aproximadamente 6 horas [51], a fim de eliminar moléculas de solvente presentes na estrutura e observar

se neste processo algum indício de perda de estrutura poderia ser detectada. Para acompanhar este processo o sólido foi analisado por DRX.

O difratograma registrado após o processo de suspensão/evacuação (Figura 24e) não apresentou mudanças significativas em relação ao observado antes do processo (Figura 12d). Este resultado sugere que o sólido ainda apresenta um ordenamento substancial de longo alcance, sem destruição aparente da estrutura, após o processo de suspensão e evacuação para secagem, sugerindo também que a estrutura do material é resistente e provavelmente não possui moléculas de solvente colaborando em papel fundamental para a manutenção da rede visto que se isso acontecesse, no processo de evacuação do sólido, a perda de moléculas de solventes levaria à desestruturação do sólido e mudança no padrão de DRX [65, 118].

O sólido foi suspenso novamente em DMF para ressolvatação e um novo difratograma foi registrado, com o material ainda úmido (Figura 24f). Um padrão de difração similar foi observado, apesar da presença de um halo amorfo, que pode ser atribuído à ação do solvente no sólido. Estas análises mostram que o material **MnPS1** é um composto cristalino, robusto e com estrutura independente da presença do solvente, sendo capaz de mantê-la após sucessivos ciclos de secagem e ressolvatação [50].



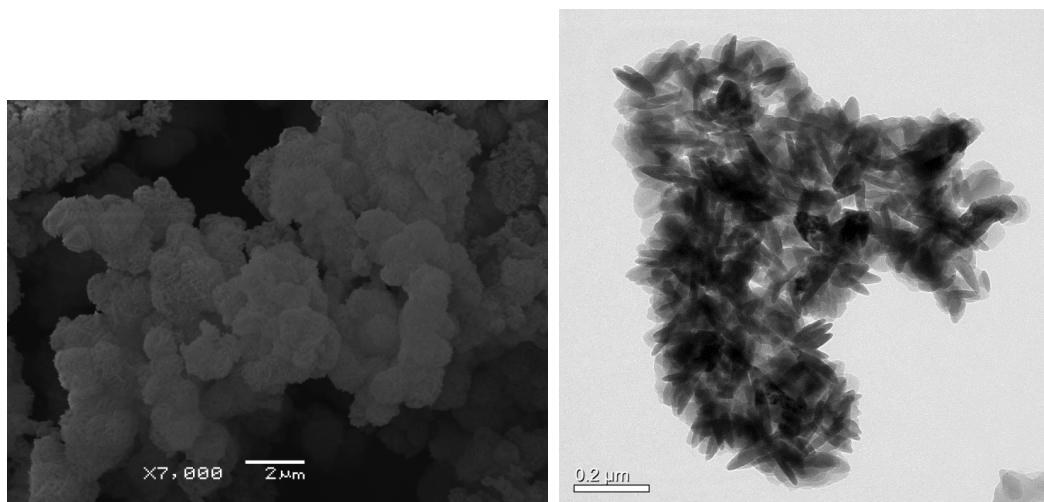
**Figura 26:** Esquema representativo bidimensional da formação do sólido estruturado **MnPS1** - em verde Mn (III) porfirinas; em laranja: unidades ou clusters de Mn (II).



#### 4.3.1.5. Análises Morfológicas e Texturais

As análises texturais através do método BET de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas. Foi observado um baixo valor de área superficial ( $S_{\text{BET}} = 70,4 \text{ g m}^{-2}$ ) para o sólido **MnPS1**. Este baixo valor pode ser explicado se for considerado que o material apresente uma superfície polar, que dificultaria a adsorção de um gás apolar [80] como é o nitrogênio. A alternativa para esta análise seria a adsorção de  $\text{CO}_2$  supercrítico, um gás sonda, facilmente polarizável e com maior grau de adsorção ao material [119]. Tal análise com este gás não foi possível de ser realizada.

A análise morfológica do sólido foi feita através das microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET). A imagem obtida na microscopia eletrônica de varredura (Figura 27, superior) sugere que o material **MnPS1** apresenta um aspecto fibroso, formando pseudo esferas. As fibras possuem extremidades arredondadas, aspecto que lembra bastonetes. A imagem obtida da microscopia eletrônica de transmissão (Figura 27, inferior) indica um início de processo de cristalização, com bastonetes aglomerados de aproximadamente 100 nm de comprimento.

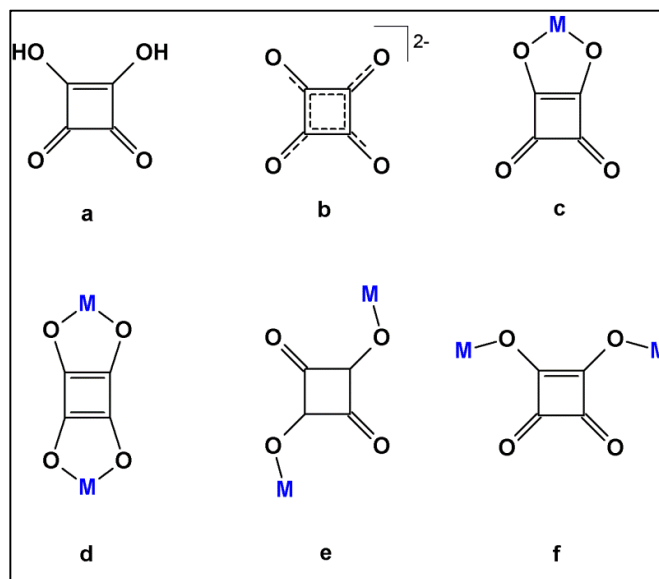


**Figura 27:** Imagem obtida através da microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e de transmissão (direita) do sólido **MnPS1**.

Análises quantitativas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS – 21% Mn), espectrometria de energia dispersiva (EDS – 9,3% Mn), análise química elementar (CHN) e espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado (ICP-AES – 0,12% Mn) divergiram muito em todos os resultados de percentagem atômica de manganês, não sendo possível a quantificação de diferentes centros de Mn no material.

#### 4.3.2. Caracterização do sólido MnPSQ1

A síntese do sólido **MnPSQ1** foi feita de maneira análoga à do sólido **MnPS1**. Nesta síntese foi adicionado ácido esquárico (ácido quadrático ou 3,4-diidroxiciclobut-3-en-1,2-diona - HSQ) (Figura 28a) com o intuito de promover a coordenação do esquarato aos centros de manganês periféricos ou central, podendo conferir mudanças na morfologia do material obtido [120]. O sólido preto obtido foi denominado **MnPSQ1**. O uso do ácido esquárico na síntese solvotérmica de materiais porfirínicos nunca foi antes explorada e mostra-se promissora do ponto de vista da versatilidade de coordenação que o ânion esquarato possui, podendo ligar-se a centros metálicos de diversas maneiras, como demonstrado na Figura 28.



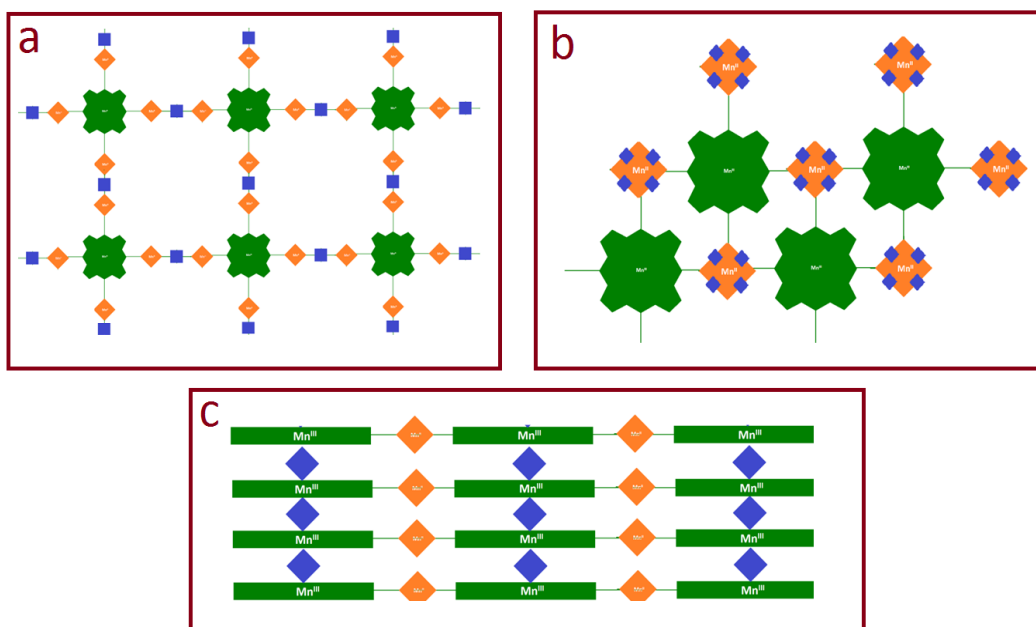
**Figura 28:** Estruturas esquemáticas do: (a) ácido esquárico; (b) ânion esquarato; (c) esquarato quelado a um centro metálico; (d) quelado a dois centros metálicos, formando anéis de cinco membros; (e) coordenado monodentado a dois centros metálicos em *trans*; (f) coordenado monodentado a dois centros metálicos em *cis*.

Comparativamente ao sólido **MnPS1**, que constitui-se apenas de metaloporfirinas e clusters metálicos, este novo material, **MnPSQ1**, pode incorporar o ânion esquarato em sua estrutura, na forma de elementos atuantes como ligantes (*linker*) entre os centros de manganês nas metaloporfirinas, alterando o espaçamento entre os cromóforos dentre outras propriedades morfológicas. Levando em consideração a proposta preliminar de estruturação do sólido **MnPS1** (Figura 26), as formas de coordenação do esquarato e os possíveis pontos de coordenação da

metaloporfirina (tanto os sítios básicos de Lewis como o sítio ácido, o metal central), podem ser esperadas, no mínimo, três formas distintas de estruturação entre *clusters* de manganês, metaloporfirinas e esquarato (Figura 29).

Em uma primeira abordagem (Figura 29a), as unidades esquarato estariam servindo de espaçadores entre os blocos construtores porfirínicos já ligados aos clusters metálicos (SBUs), de maneira análoga à dos sólidos  $M'M''RPM$  descritos por Farha e colaboradores [80]. Estes sólidos são compostos por camadas bidimensionais de metaloporfirinas interconectadas por clusters de zinco e estas camadas são empilhadas pela coordenação de carboxilatos aos clusters.

Uma outra maneira de inserção do esquarato na rede (Figura 29b), baseia-se na proposta para a estrutura do material **MnPS1**, com a inclusão do ânion esquarato no *cluster*. Por fim, o o esquarato poderia estar conectado não aos *clusters*, mas sim aos centros metálicos das porfirinas, os cátions  $Mn(III)$  (Figura 29c). A maneira mais simples seria pelo empilhamento de camadas bidimensionais de metaloporfirinas conectadas por SBUs, como folhas de **MnPS1**, onde os centros  $Mn(III)$  coordenados nas cavidades porfirínicas, estariam coordenados axialmente aos ânions esquarato, como no material PPF-3 descrito por Choi e colaboradores [111].

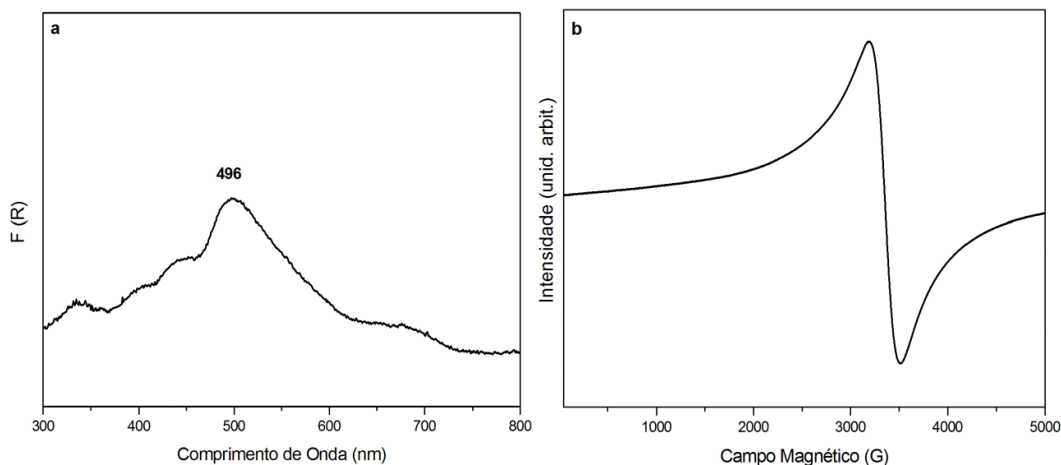


**Figura 29:** Propostas de estruturação do sólido **MnPSQ1**. (a) ânion esquarato como espaçador entre os blocos construtores; (b) esquarato compondo as SBUs; (c) coordenado axialmente às redes bidimensionais de metaloporfirinas. Manganês(III) porfirinas em verde, clusters contendo  $Mn(II)$  em laranja e o íon esquarato em azul.

#### 4.3.2.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O espectro eletrônico do sólido **MnPSQ1** registrado em emulsão em óleo mineral (Figura 30a) apresentou a banda Soret deslocada em 20 nm para regiões de menor energia em comparação à manganês porfirina **MnP1** e ao sólido **MnPS1**. A presença da banda Soret deslocada em relação à região de 420 nm indica inicialmente metalação da porfirina com cátions Mn(III), assim como no sólido **MnPS1** [83-85, 89, 93, 102]. Já o deslocamento batocrômico em relação à banda Soret na região de 470 nm pode indicar uma possível coordenação axial do esquarato na metaloporfirina.

Para ter um parâmetro comparativo, reagiu-se a metaloporfirina **MnP1** com excesso de ácido esquárico, em DMF em refluxo, desejando-se forçar a coordenação do esquarato à posição axial do centro metálico da manganês porfirina. Após 6 horas de reação, a solução foi analisada e não foram observadas mudanças no espectro eletrônico, sendo idêntico ao da **MnP1** (Figura 17). Se houve coordenação axial, não houve deslocamento da banda Soret, o que é esperado pelo esquarato ser um ligante de campo fraco, não perturbando os orbitais moleculares do sistema significativamente. Provavelmente este deslocamento da banda Soret está relacionado a transferências eletrônicas do estado sólido do material.



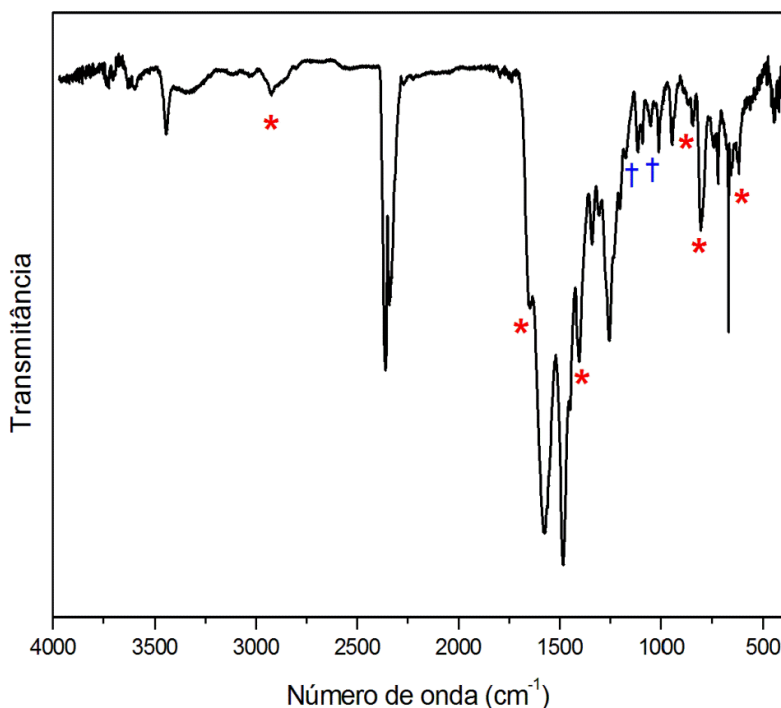
**Figura 30:** (a) Espectro eletrônico em óleo mineral e (b) espectro de RPE a 77K do sólido **MnPS1**.

A análise de RPE convencional do sólido **MnPSQ1** em polarização perpendicular, na banda X, a 77K (Figura 30b) apresentou um espectro com perfil similar ao obtido para o sólido **MnPS1** pela mesma técnica (Figura 23a). Esse sinal em  $g = 2$  é característico de transições entre estados com diferença de momento magnético de spin ( $\Delta m_s$ ) igual a 1 para íons Mn(II) [107]. Como indicado pelo espectro

eletrônico, a porfirina está metalada por centros Mn(III) e as espécies divalentes de manganês provavelmente estão estruturando o material, forma similar à observada para **MnPS1**, como esperado para sólidos do tipo dos MOF.

#### 4.3.2.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O espectro vibracional do sólido **MnPSQ1** (Figura 31) mostra, além das bandas referentes aos modos vibracionais do esqueleto porfirínico, bandas características do ácido esquárico (simetria  $C_{2v}$ ), como as em 1172, 1089 e 1049  $\text{cm}^{-1}$  das vibrações das ligações C-C do ácido e 2920, 1649, 1253, 845, 807 e 617  $\text{cm}^{-1}$  referentes às ligações C-O – caráter semelhante ao de carbonilas [121, 122]. É importante notar a quase ausência de bandas referentes aos estiramentos O-H, o que sugere que o ácido esteja totalmente desprotonado (Figura 28b) no composto, assim como a manganês porfirina esteja na forma fenolato. Era de se esperar a presença do esquarato no material, visto este composto apresentar baixos valores de  $pK_a$  do ácido conjugado, 1,5 e 3,4 [123], e a facilidade de atuação como ponte entre vários centros metálicos quando na forma aniônica (Figura 28b-f).



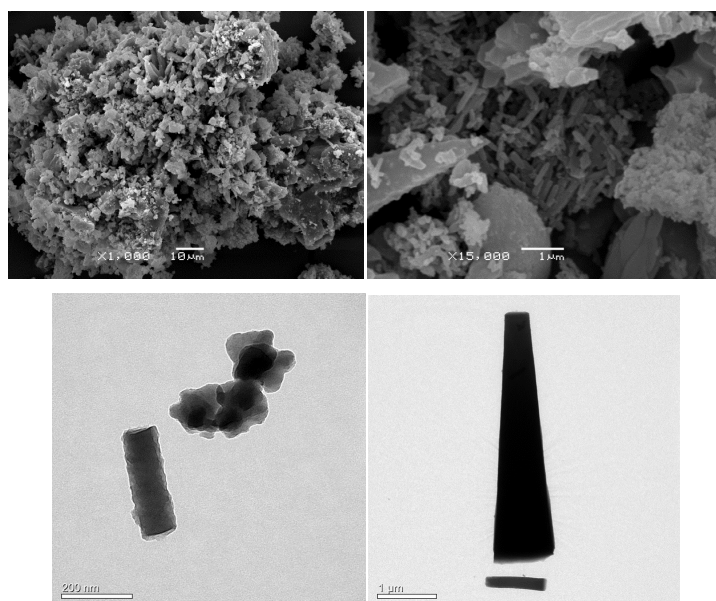
**Figura 31:** Espectro de infravermelho do sólido **MnPSQ1** em pastilha de KBr, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas relacionadas a estiramentos de ligações C=C marcadas com asterisco vermelho (\*) e bandas relacionadas a estiramentos de ligações C-O assinaladas com cruz azul (†).

Uma vantagem que a adição do ácido esquárico à síntese solvotérmica oferece em relação à obtenção do composto **MnPS1** é o rendimento em massa do sólido obtido. Na síntese do primeiro composto, aproximadamente 70% da porfirina adicionada ao reator é metalada e participa da composição do sólido, como constatado pela análise quantitativa da solução de lavagem por UV-Vis. Os outros 30% restantes já metalados são lixiviados durante a lavagem.

Quando utiliza-se HSQ em conjunto com a porfirina base livre e o sal de manganês, 100% do cromóforo adicionado é metalado e faz parte da rede polimérica, não sendo detectados traços de **MnP1** ou **HP1** nas soluções de lavagem. O esquarato, por apresentar ressonância em todo o seu anel e as ligações C-O, terem caráter intermediário entre duplas e simples ligações, aproximando-se de carbonilas, é uma base de Pearson mais macia que os grupamentos hidroxí ou metoxi da porfirina em questão, coordenando-se mais facilmente e efetivamente aos centros de Mn(II), estabilizando a estrutura.

#### 4.3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET)

As imagens obtidas por MEV para o sólido **MnPSQ1** (Figura 32, superior) mostram que o material possui uma estrutura organizada e porosa, composta por bastonetes aglomerados em esferas, assim como no sólido **MnPS1**. Ao analisar as imagens de MET percebe-se a formação de estruturas cristalinas de dimensões nano e micrométricas (Figura 32, inferior).



**Figura 32:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV, superior) e de transmissão (MET, inferior) do material **MnPSQ1**.

Não há evidências ainda de como o esquelato esteja estruturando o material. Análises quantitativas de EDS, XPS e ICP não foram também conclusivas para a determinação do teor de manganês na amostra.

#### **4.4. Caracterização dos sólidos resultantes da imobilização da manganês porfirina (MnP) em sílica (sólidos MnPA1, MnPB1 e MnPF1)**

A manganês porfirina **MnP1** foi imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico por três rotas diferentes via catálise de hidrólise e condensação do alcóxido de silício em meio: a) ácido (HCl), b) básico (NH<sub>3</sub>) ou c) ácido-nucleofílico (HF).

A comparação direta das rotas de obtenção da sílica e concomitante imobilização da **MnP1**, pode ser feita entre os sólidos obtidos em meio ácido (sólido **MnPA1**) e em meio básico (**MnPB1**), pois ambos foram preparados utilizando a mesma relação molar entre TEOS, álcool, água e catalisador.

O sólido preparado via catálise ácida-nucleofílica (**MnPF1**) foi obtido com uma proporção diferente entre água, TEOS, álcool e catalisador. Enquanto para as duas primeiras metodologias a razão molar água/TEOS foi igual a 40, para a rota utilizando HF, a razão entre água e o doador de silício foi dez vezes menor [54, 55]. No entanto, apesar destas diferenças, para os sólidos obtidos nas três rotas, as análises de infravermelho e UV-Vis foram idênticas sugerindo a obtenção de sólidos semelhantes para os três compostos.

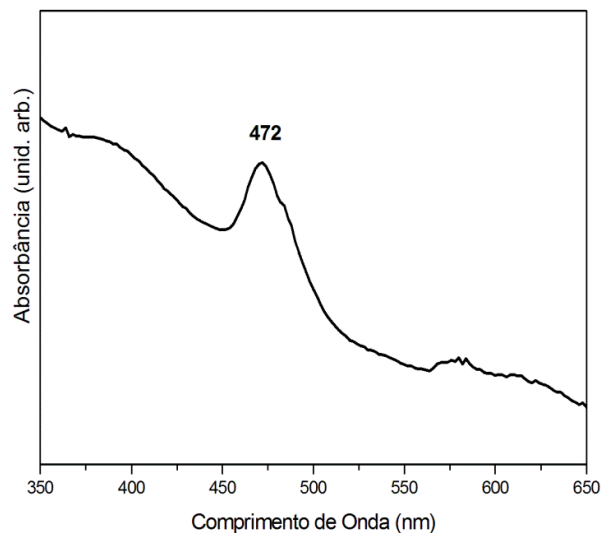
Nesta discussão serão apresentados apenas os espectros eletrônico e vibracional do material **MnPB1** pois os dados espectrais para os sólidos **MnPA1** e **MnPF1** foram muito similares, sendo a discussão dos resultados a mesma para todos os três sólidos preparados.

##### **4.4.1. Espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)**

A presença da manganês(III) porfirina foi confirmada nos três sólidos **MnPA1**, **MnPB1** e **MnPF1** através da análise de UV-Vis dos sólidos.

Foram analisadas dispersões de cada material em tetracloreto de carbono, pois este solvente tem índice de refração próximo ao da sílica, tornando-a transparente para a medida espectroscópica (Figura 33). Os espectros dos três materiais apresentaram a banda Soret em 472 nm, confirmando a presença da Mn(III) porfirina e a não desmetalção do complexo mesmo em condições ácidas ou básicas. Estas observações foram confirmadas pela análise de RPE convencional de todos os

sólidos, na banda X, com polarização paralela a 77K. Não foram observados sinais para nenhuma das amostras, indicando a ausência de centros Mn(II) e consistente com uma Mn(III) porfirina [91, 106-108].



**Figura 33:** Espectro eletrônico do material **MnPB1** disperso em CCl<sub>4</sub>.

Alem disso, foram analisados também os extratos da lavagem de cada sólido (em extrator Soxhlet) após processo de preparação das sílicas com imobilização da manganês porfirina. Através da diferença de concentração de **MnP1** adicionada na reação e nas soluções de lavagem foi determinado o *loading* de Mn porfirina por sólido preparado, através da prévia determinação do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) da banda Soret da **MnP1** em metanol e através da lei de Lambert-Beer. (Tabela 8).

**Tabela 8:** Cálculos de concentração dos sólidos obtidos através da imobilização da **MnP1** em sílica.

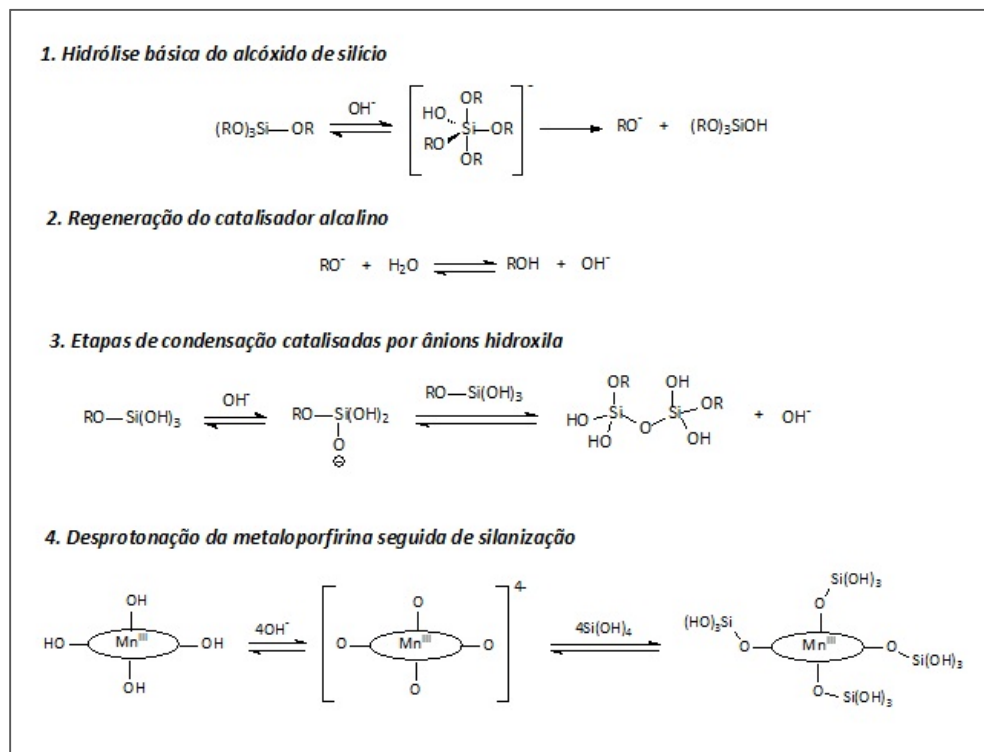
Sólido	<i>Loading</i> <sup>a</sup>	% de imobilização <sup>b</sup>	Tempo de gelificação (dias) <sup>c</sup>
<b>MnPA1</b>	$5,10 \times 10^{-6}$	47 %	12
<b>MnPB1</b>	$3,05 \times 10^{-5}$	98 %	40
<b>MnPF1</b>	$2,08 \times 10^{-6}$	10 %	5

<sup>a</sup> mol **MnP1**/g de material preparado; <sup>b</sup> porcentagem em relação à quantidade de **MnP1** adicionada; <sup>c</sup> valores obtidos em atmosfera ambiente durante o verão.

Os valores de *loadings* dos materiais variaram entre  $2 \times 10^{-6}$  a  $3 \times 10^{-5}$  mol de **MnP1** g<sup>-1</sup>, sendo o maior valor e a maior porcentagem de imobilização obtidos quando utilizou-se a catálise básica de hidrólise e condensação (**MnPB1**).



Em meio básico o processo sol-gel inicia-se pela hidrólise do alcóxido de silício através do ataque nucleofílico do grupamento  $\text{OH}^-$  ao átomo de silício, formando um intermediário pentacoordenado, seguido de saída do ânion alcóxi (Figura 34, etapa 1).



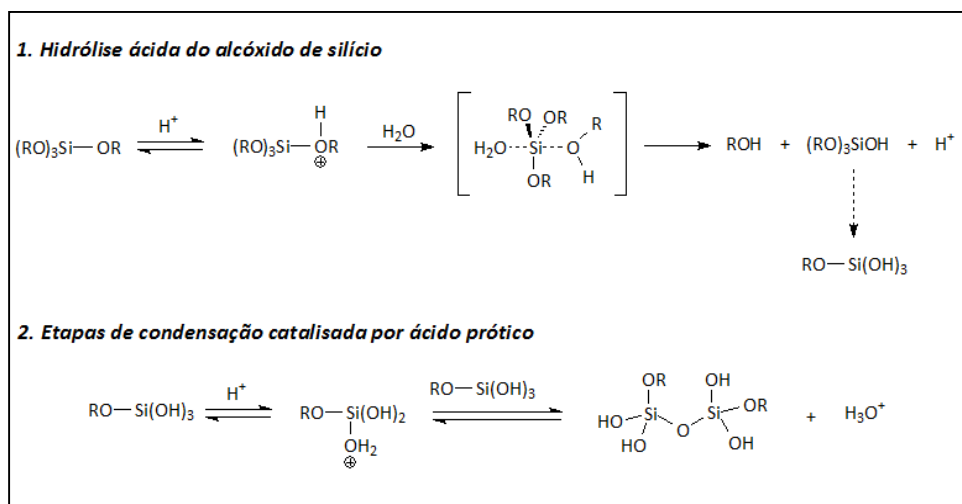
**Figura 34:** Mecanismo simplificado de formação de sílica através do processo sol-gel em meio básico seguido incorporação da metaloporfirina **MnP1** na rede.

O catalisador é regenerado pelo equilíbrio entre álcool e alcóxido (Figura 34, etapa 2), voltando ao sistema para atuar nas etapas de condensação entre as diversas espécies de silício já hidrolisadas presentes no meio de reação (Figura 34, etapa 3). A desprotonação de grupos silanol forma grupos silanóxido, que atacam nucleofilicamente outras espécies de silício hidrolisadas, seguido de eliminação de  $\text{OH}^-$  e formação de espécies condensadas. Seguidas etapas de hidrólise e condensação acabam formando a rede de sílica [55, 56].

A incorporação da manganês porfirina **MnP1** pode se dar pela hidrólise dos grupamentos metóxi e desprotonação das hidroxilas meso substituintes (Figura 34, etapa 4). Estes grupamentos fenóxi podem sofrer silanização e consecutivas condensações, formando assim o material **MnPB1**, com interações fortes entre a rede de sílica e a metaloporfirina.

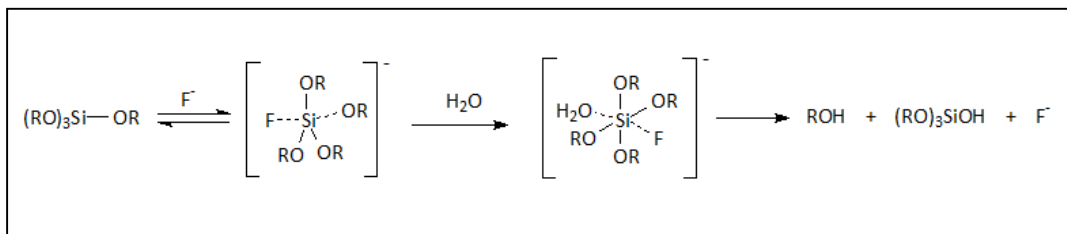
Quando se utiliza  $\text{HCl}$  como catalisador a desprotonação dos fenóis torna-se desfavorável pelo excesso de ácido no meio, porém isso não impede que a

metaloporfirina participe das reações de formação da rede de sílica, uma vez que o ácido catalisador pode atuar sobre os grupos –OH tanto do silanol formado pela hidrólise do silano (Figura 35, etapa 1) como nos fenóis naturais da porfirina ou nos formados após a hidrólise dos grupamentos metóxi. A condensação em meio ácido das espécies de silício hidrolisadas se dá pela protonação do grupamento silanol e saída do mesmo como água (Figura 35, etapa 2). O ataque nucleofílico de um silanol à esta molécula carregada positivamente forma um dímero de condensação. Seguidas etapas de hidrólise e condensação acabam formando a rede de sílica [55, 56].



**Figura 35:** Mecanismo simplificado de formação de sílica através do processo sol-gel em meio ácido.

Na formação do xerogel utilizando HF como catalisador há a possibilidade de catálise de hidrólise via próton (Figura 34, etapa 1) e via fluoreto (Figura 36) [55, 56], o que promove uma velocidade de gelificação do material **MnPF1** muito maior do que as observadas para os outros sólidos (entre 4 e 5 dias). Na hidrólise catalisada por fluoreto há primeiramente o ataque nucleofílico do F<sup>-</sup> ao átomo de silício, formando um intermediário pentacoordenado. Segue-se a adição de uma molécula de água e o intermediário, agora hexacoordenado, é instável, liberando o ânion fluoreto e uma molécula de álcool, ficando na forma de silanol (Figura 36) [55, 56]. Através das velocidades de formação de xerogel dos três sólidos observadas neste trabalho, pode-se relacionar a porcentagem de imobilização com o tempo de secagem do material, sendo que quanto maior o tempo de envelhecimento, maior a porcentagem de imobilização.



**Figura 36:** Mecanismo simplificado de hidrólise de alcóxidos de silício catalisada por íons fluoreto.

#### 4.4.2. Propriedades texturais

As propriedades texturais, como área superficial, volume e tamanho de poro (Tabela 9) também se relacionam com o tipo de catálise utilizado na formação do polímero de sílica. As propriedades são similares às aquelas descritas para este tipo de sílica, com área superficial próxima a 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Porém esperava-se uma área superficial maior para o sólido obtido pela catálise básica e não pelo método ácido, como observado nos materiais sintetizados [85, 124]. O sólido **MnPA1** teve um tempo de gelificação menor, o que promoveu menor ordenamento na formação da rede de sílica do que em meio alcalino, resultando em uma área superficial maior devido ao arranjo aleatório das unidades de silicato.

A Tabela 9 também mostra que a catálise em meio básico levou a materiais mais porosos com maiores diâmetros de poro. Esse tipo de catálise promove a formação de estruturas altamente ramificadas (partículas esféricas, por exemplo). Por outro lado, a catálise ácida leva a sistemas menos ramificados; então, com a remoção do solvente, na catálise básica há a manutenção de poros entre aglomerados de sílica por efeitos estéricos, enquanto materiais densos são obtidos na catálise básica [57]. Além disso, espera-se obter esferas de alto grau de monodispersidade pelo método básico. Modificações na metodologia de Stöber utilizando um ácido como catalisador de hidrólise e condensação não favorecem a monodispersidade, levando a um material com formas irregulares. Isso pode explicar a área superficial mais alta para **MnPA1** e os menores tamanho e volume de poro [125-127]. É notável que a incorporação da metaloporfirina durante a formação da sílica gel não alterou as propriedades texturais como visto em outros relatos de imobilização de metaloporfirinas em sílica pelas metodologias citadas [87].

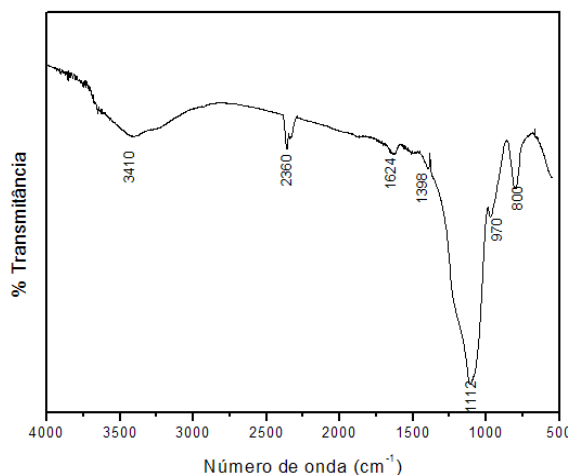
**Tabela 9:** Propriedades texturais dos sólidos baseados em sílica.

Sólido	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{poro}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$d_{\text{poro}} / \text{pm}$
<b>MnPA1</b>	383	0,29	30
<b>MnPB1</b>	317	0,84	106
<b>SiA</b>	369	0,22	32
<b>SiB</b>	308	0,81	101

#### 4.4.3. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais de todos os sólidos baseados em sílica (Figura 37) apresentam as bandas em 800, 970, 1112, 1398, 1624  $\text{cm}^{-1}$  referentes às vibrações de ligações Si-OH, Si-R, Si-H (entre outras ligações clássicas de silicatos) e bandas também em 2360 e 3410  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento das ligações C-O (do  $\text{CO}_2$  do ar) e O-H (da água), respectivamente [92].

Todas estas bandas compõem o espectro típico de sílicas. Os espectros vibracionais registrados para os sólidos **MnPA1**, **MnPB1**, **MnPF1**, **SiA**, **SiB** e **SiF** mostraram-se idênticos ao obtido somente para a sílica, não apresentando bandas referentes à manganês porfirina, o que pode ser explicado pela baixa concentração do complexo no suporte (como pode ser observado na Tabela 8 com valores de loading da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  mol de **MnP1** por grama de material), além da grande intensidade das bandas referentes à sílica.



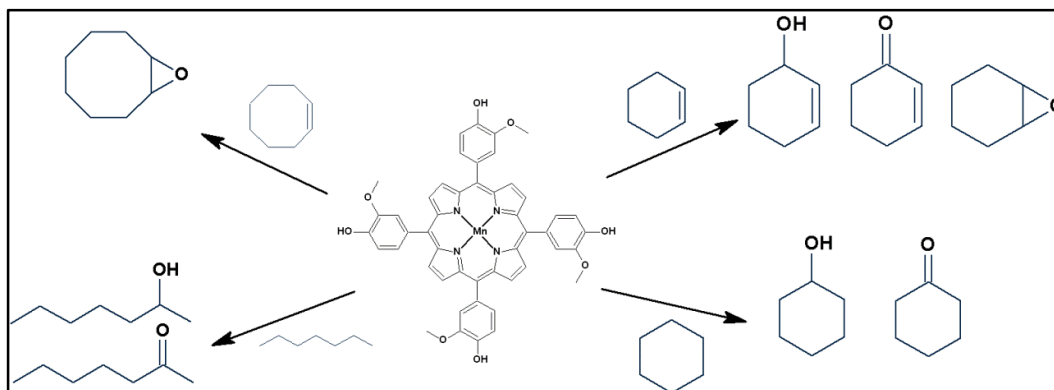
**Figura 37:** Espectro de infravermelho do sólido **MnPB1** em pastilha de KBr, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5 Investigação da atividade catalítica da manganês porfirina e dos sólidos derivados em reações de oxifuncionalização de substratos orgânicos

Os compostos obtidos contendo a manganês porfirina em sua estrutura foram testados como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos tanto em reações em meio homogêneo (**MnP1**) como em meio heterogêneo (**MnP1**, **MnPS1**, **MnPQ1**, **MnPA1** e **MnPB1**).

Foi investigada somente a capacidade catalítica de transferência de um átomo de um oxigênio do iodosilbenzeno (reações modelo de sistemas biológicos com comportamento monooxigenase) aos seguintes substratos: dois alcenos cíclicos (*cis*-cicloocteno e cicloexeno) e dois alcanos, um cíclico (cicloexano) e um alifático (*n*-heptano).

Nestes estudos iniciais foi utilizada apenas uma proporção em quantidade de matéria entre catalisador (cat), oxidante (ox) e substrato (sub) (cat:ox:sub = 1:10:1000), sendo exploradas outras duas proporções para o cicloexeno, à temperatura ambiente durante 60 minutos, reações ao abrigo da luz e em atmosfera de argônio no sistema de mistura de solventes acetonitrila/diclorometano (1:1 v/v). O erro médio aproximado de todas as medidas é de 4%.



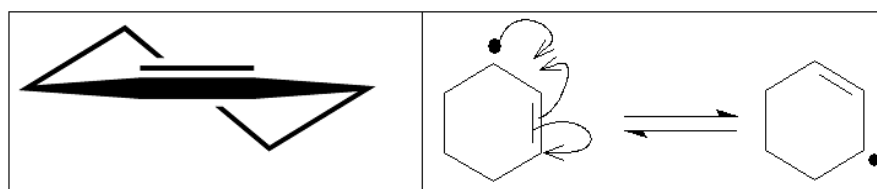
**Figura 38:** Representação esquemática das reações de oxidação catalisadas pela metaloporfirina **MnP1** e os sólidos dela derivados pelos processos de heterogenização, exploradas neste trabalho (sentido horário): *cis*-cicloocteno, cicloexeno, cicloexano e *n*-heptano.

##### 4.5.1. Oxidação de alcenos cíclicos

Nos estudos catalíticos o cicloocteno foi utilizado como substrato diagnóstico, pois sua oxidação catalisada por metaloporfirinas produz como único produto o epóxido ciclooctenóxido (Figura 38) [14, 15, 29, 30, 128]. Esta oxidação seletiva se

deve à baixa estabilidade do radical alílico (se comparado à outros alcenos, como por exemplo o cicloexeno) que pode ser formado quando há a saída do radical H• nesta posição, e maior estabilidade do intermediário formado na insaturação, propiciando a formação do epóxido [27].

A estabilidade do radical alílico derivado destes cicloalcenos deve ser comparada para melhor entender os resultados. O radical ciclooctenila pode assumir uma configuração desfavorável onde interações *trans* aparecem entre os átomos de hidrogênio do anel, visto que este está distorcido para manter a ligação no plano. Esta distorção torna-o menos estável, com um tempo de vida muito curto e, portanto não susceptível a oxidações alílicas. Quando se compara o cicloocteno com o cicloexeno, observa-se que no segundo a estrutura é menos distorcida que no cicloocteno, apenas com os átomos de carbono 4 e 5 fora do plano formado pela insaturação (Figura 39). Assim, para o radical cicloexenila, não há nenhum impedimento para sua estabilização já que a conformação preferida por este radical é altamente favorável: ele é estabilizado por duas formas canônicas de ressonância do radical com a dupla ligação (Figura 39) o que aumenta em muito a estabilidade. Além disso, o radical vinílico, no carbono  $sp^2$ , é menos estável que o alílico para qualquer caso [27].



**Figura 39:** Representações do cicloexeno: à esquerda, representação da estrutura levemente distorcida do cicloexeno; à direita, formas canônicas estabilizadas por ressonância do radical 3-cicloexenila.

Assim, enquanto o cicloocteno é um substrato diagnóstico, o cicloexeno já é um alceno que estabiliza intermediários alílicos, podendo levar à formação tanto do epóxido, produto vinílico, quanto de álcool e cetona, produtos alílicos (Figura 38). A catálise nesse caso tem mais um desafio: além de promover um aumento na cinética de reação, o uso de um catalisador adequado pode conferir diferentes seletividades, uma vez que há competição entre a rota de epoxidação e a de formação de produtos alílicos [20, 27, 129-131].

#### 4.5.1.1. Oxidação de cicloocteno

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos na oxidação de cicloocteno com os catalisadores **MnP1** (catálise homogênea), e com os sólidos (catálise heterogênea) **MnPS1**, **MnPSQ1** (sólidos obtidos pela auto estruturação da metaloporfirina em condições solvotérmicas), **MnPA1** e **MnPB1** (sólidos obtidos na imobilização da metaloporfirina em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico) além de reações controle em fase homogênea (apenas iodosilbenzeno – PhIO) e heterogênea (sílica gel e PhIO).

Os resultados preliminares mostram que tanto a manganês porfirina em solução, **MnP1**, como todos os sólidos nela baseados apresentaram atividade catalítica na oxidação de cicloocteno quando comparados às reações controle (PhIO e Sílica).

**Tabela 10:** Rendimentos de oxidação de cicloocteno baseados na quantidade inicial de iodosilbenzeno (%)<sup>a</sup>.

Reação	Catalisador	Epóxido (% de rendimento)
1	<b>MnP1</b>	54
2	<b>MnPS1</b>	60
3	<b>MnPS1</b> - primeiro reuso	55
4	<b>MnPSQ1</b>	43
5	<b>MnPA1</b>	35
6	<b>MnPB1</b>	27
7	Controle PhIO <sup>b</sup>	4,5
8	Controle Sílica <sup>c</sup>	4,6

<sup>a</sup>Todas as reações foram feitas em no mínimo duplicatas, sob atmosfera inerte, agitação magnética à temperatura ambiente, por 60 minutos na mistura de solventes ACN:DCM (1:1 v/v) na proporção molar 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato); <sup>b</sup> Reação controle homogênea na ausência do catalisador; <sup>c</sup> Reação controle heterogênea com uso de sílica gel e iodosilbenzeno (valor médio entre os obtidos pelo uso do sólido SiA e SiB).

Na oxidação do cicloocteno, a catálise homogênea (**MnP1**, Tabela 10, reação 1) apresentou resultado semelhante aos obtidos quando metaloporfirinas de primeira geração. Por exemplo, quando a manganês tetrafenilporfirina ([Mn(TPP)]Cl), uma porfirina de primeira geração típica, foi utilizada na epoxidação de cicloocteno foi observado rendimento de 46% na epoxidação de cicloocteno utilizando iodosilbenzeno como oxidante na proporção cat/ox/sub igual a 1:20:800 [132].

No entanto, o rendimento obtido para **MnP1** foi inferior aos obtidos quando metaloporfirinas de segunda geração foram utilizadas como catalisadores, como por exemplo, quando a  $[Mn(TDCPP)]Cl$  – manganês tetra(diclorofenil)porfirina – foi utilizada como catalisador foi obtido rendimento de epoxidação de 97% [132]. A falta de grupamentos volumosos (por exemplo: metilas, fenilas, alcoxi, terc-butil) na posição orto do substituinte meso fenílico [133] ou eletronegativos o suficiente para retirar a densidade eletrônica do centro metálico [14] podem explicar o rendimento baixo na epoxidação utilizando a **MnP1**, ou porfirinas de primeira geração.

As porfirinas de primeira geração, por apresentarem uma estrutura mais simples não apresentam proteção estérica ou eletrônica suficiente contra os efeitos desativantes do anel porfirínico, que ocorrem em solução, pelo encontro de anéis porfirínicos, como por exemplo, formação de dímeros ou ainda oxidação destrutiva do ligante, devido ao contato em solução entre espécies ativadas e não ativadas [14-18], levando a baixos rendimentos catalíticos. Além disso a ausência de substituintes adequados no anel porfirínico pode diminuir a estabilidade do intermediário ativo de alta valência, manganil porfirina  $\pi$ -cátion ( $Mn^{IV}(O)Por^{+}$ ), espécie admitida como responsável pela catálise [20].

Como esperado para a catálise heterogênea, os sólidos decorrentes da imobilização da **MnP1** em sílica (**MnPA1** e **MnPB1**) apresentaram menores rendimentos quando comparados à catálise homogênea (Tabela 10, reações 5 e 6).

Em meio homogêneo a maior probabilidade de colisões efetivas entre moléculas de reagentes justifica os maiores rendimentos catalíticos. Além disso, o encontro da espécie catalítica com o substrato também é favorecido, uma vez que não há impedimentos como fenômenos de transferência de massa e necessidade de permeação do substrato por um sólido poroso até o encontro do catalisador já ativado [44].

Nota-se também (Tabela 8), que o sólido **MnPA1**, com menor quantidade de metaloporfirina por grama de material (*loading*), apresentou maior rendimento que o composto com maior *loading* (Tabela 08, reação 5, 35% contra reação 6, 27%).

As propriedades texturais dos sólidos preparados podem também ser consideradas na análise da atividade catalítica. A maior área superficial foi observada para **MnPA1**, em contraste com os menores tamanhos e volumes de poro. Estes valores, somados aos rendimentos de oxidação de cicloocteno sugerem que a catálise ocorre apenas na superfície da sílica e não dentro dos canais e poros, corroborando assim à proposta de que o método básico de imobilização em sílica resulta na porfirina participando da formação da rede de forma covalente (Figura 34), estando inclusa no



material, enquanto em meio ácido o complexo está na superfície, mais exposto às colisões efetivas.

O sólido **MnPS1**, resultante da metalação e auto estruturação solvotérmica entre **HP1** e cátions Mn (II), apresentou resultado de oxidação de cicloocteno superior ao obtido na catálise homogênea (60%, Tabela 08, reação 2). Espera-se que este sólido seja muito semelhante a **MnP1** em sua composição, contendo em quase sua totalidade moléculas de manganês (III) porfirinas e íons divalentes de manganês, criando uma estrutura robusta e rígida (Figura 26). Dessa maneira o composto **MnPS1** deve apresentar a principal vantagem da catálise homogênea, o rendimento superior na oxidação, aliada às vantagens da heterogênea: isolamento das espécies catalíticas tornando-as mais robustas e resistentes à destruição e possibilidade de recuperação e reciclagem. Além disso, ele é vantajoso frente à sílica pois as moléculas de catalisador não estão diluídas no sólido, mas fazem parte de toda a sua estrutura, aumentando a probabilidade de encontros entre o substrato e a espécie catalítica ativa, sem necessidade de permeação pela estrutura sólida. Vale ressaltar que provavelmente a maior parte das moléculas de manganês porfirina está participando da estrutura central do material, no *bulk*, impossibilitando o acesso dos reagentes a 100% das moléculas cataliticamente ativas.

Além disso, o rendimento catalítico de **MnPS1**, próximo ao da catálise homogênea com **MnP1**, sugere que **MnPS1** é resistente à degradação em condições de reação. O material também mostrou-se capaz de ser reutilizado após um ciclo de reações (Tabela 10, **MnPS1** reuso, reação 3), mantendo o rendimento de oxidação próximo ao do primeiro uso.

Análises de FTIR do sólido catalítico **MnPS1** após as reações apresentaram o mesmo perfil espectral do visto na Figura 22 comprovando a manutenção e resistência do catalisador.

Ao término das reações, os sobrenadantes de reação apresentaram-se incolores indicando que o sólido não perde manganês porfirina durante a catálise. No entanto, quando se adicionou metanol à reação (para solubilização do iodosilbenzeno residual) o sobrenadante tornou-se levemente esverdeado, cor característica da **MnP1** em solução. Esta solução foi analisada quantitativamente por espectroscopia UV-Vis e, através da Lei de Lambert-Beer e, numa aproximação, considerando **MnPS1** composto apenas por metaloporfirinas, constatou-se uma perda mássica de 2,1%.

Para melhor entender essa perda mássica foram realizados quatro testes adicionais (Tabela 11). Utilizando a mesma metodologia das reações catalíticas (teste 0), o primeiro teste (teste 1) consistiu na dispersão sob agitação magnética entre **MnPS1** e iodosilbenzeno em 1ACN:1DCM; o segundo (teste 2) foi feito da mesma

forma que o anterior porém com ausência de iodosilbenzeno; o terceiro (teste 3) consistiu apenas da agitação magnética de **MnPS1** em metanol por uma hora e no último (teste 4) o sólido solvotérmico foi disperso em metanol e deixado em repouso por uma hora. Todos os sólidos foram centrifugados e lavados exaustivamente com metanol, sendo as soluções de lavagem transferidas para balões volumétricos e aferidos à marca para posterior quantificação.

Considerando novamente que **MnPS1** é composto em 100% por metaloporfirinas e analisando as soluções quantitativamente por UV-Vis, foram observadas as seguintes perdas mássicas:

**Tabela 11:** Testes de perda mássica do sólido **MnPS1** em diferentes condições.

Teste	Perda mássica (% m/m)	Condição ( <b>MnPS1</b> + )
0	2,1	Cicloocteno, PhIO, ACN:DCM, agitação
1	2,1	PhIO, ACN:DCM, agitação
2	1,6	ACN:DCM, agitação
3	2,2	Metanol, agitação
4	0	Metanol, repouso

Todos os testes mostram, mesmo com uma pequena diferença entre a presença e ausência de iodosilbenzeno em ACN:DCM, que a manganês porfirina presente em solução após a lavagem do **MnPS1** corresponda a uma perda de cerca de 2% de massa de complexo. Tal perda pode ser atribuída a lixiviação do complexo do sólido por desgaste mecânico do material durante a agitação magnética. A metaloporfirina livre só é detectada após a adição de metanol devido a sua maior solubilidade nesse solvente. Utilizando como catalisador da reação o sobrenadante proveniente da dispersão de **MnPS1** em ACN:DCM sob agitação magnética por 1 hora não foi observada a formação de produtos superior ao valor da reação controle, podendo assim considerar que a catálise com **MnPS1** é heterogênea de fato.

O composto resultante da reação solvotérmica entre acetato de manganês, porfirina base livre e ácido esquárico, **MnPSQ1**, também foi avaliado como catalisador (Tabela 10, reação 4).

Ao comparar seu desempenho com o sólido **MnPS1** pode-se observar uma queda no rendimento de mais de 15%, ficando o valor abaixo do obtido na catálise homogênea.

Este resultado pode ser entendido baseado na suposta estrutura do sólido **MnPSQ1**. O ácido esquárico pode estar presente na estrutura do material, ligado a espécies de Mn(II) que contribuem para a auto-estruturação ou ainda estar

coordenado axialmente aos centros de Mn(III) [121] como quinto e sexto ligante do Mn(III) presente na porfirina ou ainda agindo como ligante ponte promovendo a formação de espécies diméricas (Figura 29). Estes centros diméricos presentes no sólido podem resultar em uma estrutura que dificulta o acesso dos reagentes ao centro metálico catalítico ou ainda, caso haja muitas espécies hexa coordenadas, impedir a interação do iodosilbenzeno com o metal Mn(III) para a formação da espécie catalítica ativa. Dessa maneira, apenas os centros Mn(III) que estão expostos, não hexacoordenados, é que seriam ativos na catálise (Figura 29c). Tais fatores individualmente ou somados podem levar a diminuição do rendimento de oxidação.

#### 4.5.1.2. Oxidação de cicloexeno

Quando o cicloexeno foi utilizado, um substrato com possibilidade de oxidação vinílica (formação de epóxido) ou alílica (álcool e cetona), novamente todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica com seletividades diferenciadas para cada tipo de catalisador (Tabela 12).

Na catálise homogênea (**MnP1**), condições A e B, reações 1 e 2, o sistema apresentou seletividade para a formação de epóxido, seletividade esta surpreendente, visto que a formação de produtos alílicos é favorecida em reações estequiométricas (sem o uso de catalisador), onde se observa 66% de formação de cetonas e 9,0% de álcool, numa razão de formação de produtos alílicos 9 vezes maior do que os vinílicos (reação 18, Tabela 12).

Este resultado de seletividade já era esperado visto que a formação de epóxidos catalisada por metaloporfirinas se dá via transferência heterolítica do átomo de oxigênio (rota favorecida com o uso de iodosilbenzeno, um oxidante que desfavorece a formação de espécies radicalares) [134].

Com o aumento da quantidade de oxidante (reação 2, condição B) na reação em fase homogênea, há um pequeno aumento na formação de epóxido (de 39 para 44%), porém, ao aumentar a quantidade de substrato em 5 vezes (reação 3, condição C) há uma queda significativa no rendimento de epóxido (31%). Essa queda pode ser explicada pela diminuição da solubilidade do catalisador e consequente precipitação no meio de reação, que torna-se mais apolar com a maior quantidade de alceno.

Estudos mecanísticos mostram que a formação de produtos alílicos se dá pela clivagem homolítica entre o átomo de oxigênio a ser transferido e o restante da molécula de oxidante [135]. Pela inversão de seletividade observada com o uso do catalisador **MnP1** em relação à reação estequiométrica, pode-se dizer que a metaloporfirina estabiliza a transferência do oxigênio da ligação Mn=O para a formação do epóxido, sendo a formação de radicais um processo minoritário,

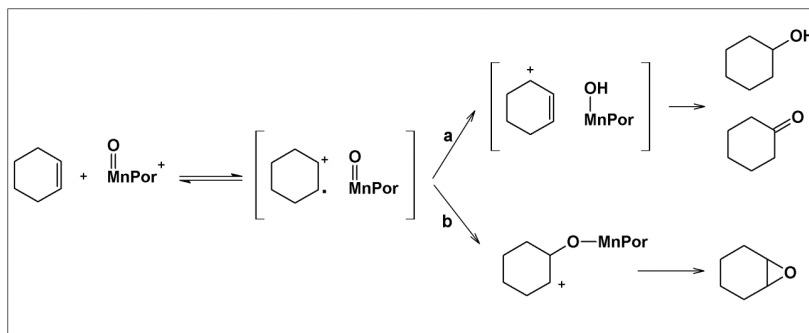
enquanto na reação estequiométrica o iodosilbenzeno transfere seu átomo de oxigênio para o substrato diretamente por uma via radicalar, estabilizando também o radical alílico (Figura 40) [20, 129, 130, 135-138].

**Tabela 12:** Rendimentos de oxidação de cicloexeno baseados na quantidade de iodosilbenzeno<sup>a</sup>.

Catalisador	Reação	Condição <sup>b</sup>	Rendimento de produtos(%) <sup>c</sup>			Razão O/P <sup>d</sup>
			Vinílicos (O)	Alílicos (P)		
			epóxido	álcool	cetona	
MnP1 <sup>e</sup>	1	A	39	6,1	19	1,56
	2	B	44	3,0	3,3	6,98
	3	C	31	5,4	39	0,70
MnPS1	4	A	24	4,5	26	0,77
1º reuso	5	B	46	3,0	7,0	4,6
	6	C	24	8,1	48	0,43
	7	B	38	3,2	4,6	4,87
2º reuso	8	B	36	2,6	5,9	4,23
MnPSQ1	9	A	9,4	9,0	61	0,13
	10	B	24	4,3	21	0,96
	11	C	15	7,4	49	0,27
MnPA1	12	A	12	6,0	37	0,27
	13	B	17	4,2	8,8	1,3
	14	C	21	10	42	0,40
MnPB1	15	A	8,5	5,0	30	0,24
	16	B	14	1,7	3,6	2,6
	17	C	20	5,0	21	0,77
PhIO <sup>f</sup>	18	A	8,1	9,0	66	0,11
	19	B	8,9	3,0	40	0,21
	20	C	14	7,4	48	0,25
Silica + PhIO <sup>g</sup>	21	A	12	8,5	55	0,19
	22	B	10	5,5	26	0,32
	23	C	17	8,0	32	0,42

<sup>a</sup> Todas as reações foram feitas em no mínimo duplicatas, sob atmosfera inerte, agitação magnética à temperatura ambiente, por 60 minutos na mistura de solventes ACN:DCM (1:1 v/v). <sup>b</sup> Condições são relativas a diferentes proporções molares utilizadas entre catalisador/PhIO/cicloexeno: A – 1:10:1000; B – 1:20:1000; C –

1:20:5000. <sup>c</sup> epóxido = cicloexenóxido, álcool = cicloexen-1-ol, cetona = cicloexen-2-ona. <sup>d</sup> Razão entre rendimento de epóxido e a soma dos rendimentos de álcool e cetona. <sup>e</sup> Reação controle homogênea. <sup>f</sup> Reação controle heterogênea com uso de sílica gel e iodosilbenzeno (valor médio entre os obtidos pelo uso do sólido SiA e SiB).



**Figura 40:** Mecanismo de oxidação do cicloexeno por uma manganês porfirina, com a formação do produto alílico (a) ou do epóxido (b) via rotas competitivas. Adaptado com permissão de T.G. Traylor, A.R. Miksztal. J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7443-7448. Copyright 1989 American Chemical Society [136].

Para os resultados apresentados na catálise homogênea utilizando a condição 1:10:1000 (A), foi observada a formação de epóxido em quantidade apreciável (39% de epóxido, Tabela 12, reação 1). No entanto foi observada também grande formação de álcool e cetona. A presença de oxigênio ainda adsorvido nos materiais, mesmo após desaeração intensa pode explicar esta seletividade, visto que o dioxigênio quando presente no meio de reação facilita a formação de espécies radiculares, reagindo rapidamente com o radical alílico [28].

Aumentando a quantidade de oxidante na condição B para o dobro utilizado na condição A, pôde-se perceber um aumento considerável nos rendimentos de epóxido para todos os catalisadores (Razão O/P na Tabela 12), mostrando a dependência da quantidade de iodosilbenzeno para as reações em fase heterogênea.

Uma maior quantidade de oxidante é necessária para que haja o encontro entre a metaloporfirina e o doador de oxigênio, possibilitando a formação da espécie catalítica ativa.

Assim como na oxidação do cicloocteno, o sólido **MnPA1** apresentou rendimentos superiores aos do **MnPB1** mesmo com menor *loading* em todas as condições analisadas (Tabela 12, reações 12 e 15).

Novamente, as propriedades texturais podem auxiliar na explicação dos resultados observados na catálise com cicloexeno. Como já proposto, a catálise deve ocorrer na superfície do material, local onde a metaloporfirina deve estar no sólido

**MnPA1**, que apresentou maior área superficial e poros menores (Tabela 9). Para o sólido obtido em meio básico, o oxigênio adsorvido nos poros largos pode ter sido mais facilmente dessorvido do que no seu análogo obtido em meio ácido, que tem poros menores e que aprisionariam melhor o gás, fazendo assim com que a formação de produtos alílicos seja maior.

Comparando os sólidos obtidos pelo método solvotérmico, a razão de produtos alílicos/vinílicos foi maior para o sólido **MnPSQ1** em todas as condições do que para o material **MnPS1**.

A proposta de coordenação axial do esquarato às metaloporfirinas no sólido **MnPSQ1** torna-se mais coerente ao se analisar os resultados catalíticos, pois tendo a inativação de grande quantidade de metaloporfirinas no material (Figura 29c), a reação se processa pela via estequiométrica, como confirmado quando se comparam os rendimentos de oxidação de **MnPSQ1** com a reação controle na condição A (reações 9 e 18). Dobrando-se a quantidade de oxidante (reação 10) há um aumento de 2,5 vezes no rendimento de epóxido para **MnPSQ1**, sugerindo a dependência do sólido pelo excesso de reagentes para a formação da espécie catalítica ativa.

O rendimento do catalisador **MnPS1** para a formação de epóxido foi 15 pontos percentuais menor do que o observado na catálise homogênea na condição A (reação 4), o que pode estar relacionado com a alta produção de cetona. A soma dos rendimentos dos produtos para a reação homogênea e para o sólido solvotérmico foram semelhantes (66 e 60%, reações 1 e 4 respectivamente), mostrando a eficiência de ambos os catalisadores nas reações. Porém o sólido **MnPS1** deve manter  $O_2$  adsorvido em sua estrutura, o que promove um aumento na formação de alílicos e diminuição na produção de epóxido. Ao dobrar a quantidade de iodosilbenzeno (reação 5), o rendimento de epoxidação torna-se semelhante ao da catálise homogênea (46 *versus* 44%) confirmando a semelhante eficiência entre **MnPS1** e **MnP1**.

A vantagem principal da catálise heterogênea, o reuso do catalisador, também foi investigada para **MnPS1** (Tabela 12, reações 7 e 8). Mantendo a condição B, os resultados das reações de reuso apresentaram uma pequena queda nos rendimentos de epóxido e também nos produtos alílicos, comprovando a robustez do sólido **MnPS1** nestas reações e sua capacidade de reutilização.

Ao aumentar em cinco vezes a quantidade de substrato (condição C) houve uma diminuição na formação de epóxido e aumento significativo no rendimento dos produtos alílicos, como visto na catálise homogênea. O meio de reação estando menos polar com a adição de maior quantidade do alceno pode causar uma menor solubilidade do iodosilbenzeno, dificultando seu acesso às unidades de metaloporfirina

e dificultando a formação da espécie catalítica ativa. Com a pequena formação da manganil porfirina, a rota dos produtos alílicos é favorecida, como nas reações controle, aumentando assim o rendimento de oxidação alílica.

#### 4.5.2. Oxidação de alcanos

No estudo da oxidação de alcanos catalisada por metaloporfirinas foi investigada apenas a formação de álcoois e cetonas, sem levar em conta dióis, aldeídos, ácidos carboxílicos, entre outros produtos que são detectados nos cromatogramas após as reações catalíticas (Figura 38).

Para a oxidação do substrato cicloexano se espera a formação de cicloexanol (c-ol) e cicloexanona (c-ona). Para a oxidação do *n*-heptano espera-se a formação dos álcoois nas posições 1, 2, 3 e 4 (1-ol, 2-ol, 3-ol e 4-ol) e as cetonas correspondentes (2-ona, 3-ona e 4-ona).

As condições de reação foram as mesmas utilizadas na oxidação de alcenos (1h, temperatura ambiente, agitação magnética, atmosfera inerte, abrigo da luz, mistura de solventes ACN:DCM). Para ambos os substratos não há formação de produtos nas reações controle (uso de iodosilbenzeno ou sílica e iodosilbenzeno, na ausência de catalisador).

##### 4.5.2.1. Oxidação de cicloexano

A Tabela 13 apresenta os resultados de oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona, catalisada pela manganês porfirina em meio homogêneo (**MnP1**) e heterogêneo (**MnPS1**, **MnPSQ1**, **MnPA1** e **MnPB1**).

**Tabela 13:** Rendimentos de oxidação de cicloexano baseados na quantidade inicial de iodosilbenzeno (%)<sup>a</sup>.

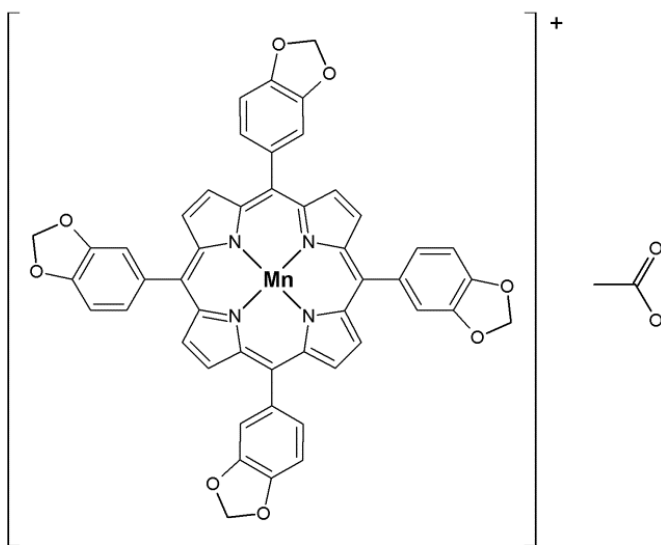
Catalisador	Rendimento de produtos (%)		
	Cicloexanol (c-ol)	Cicloexanona (c-ona)	Razão c-ol/c-ona
<b>MnP1</b>	21	1,3	16
<b>MnPS1</b>	12	1,3	9,2
<b>MnPSQ1</b>	3,0	-	
<b>MnPA1</b>	6,3	1,2	5,2
<b>MnPB1</b>	5,0	0,7	7,1

<sup>a</sup>Todas as reações foram feitas em no mínimo duplicatas, sob atmosfera inerte, agitação magnética à temperatura ambiente, por 60 minutos na mistura de solventes ACN:DCM (1:1 v/v) na proporção molar 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato).

Na oxidação de cicloexano, um substrato mais difícil de ser oxidado que os analisados anteriormente, todos os catalisadores apresentaram grande seletividade para a formação de álcool, com a razão c-ol/c-ona variando de 16 na catálise homogênea até 5 com a metaloporfirina imobilizada em sílica.

A formação de cetonas pode se dar pela oxidação do álcool formado ou pela oxidação direta do substrato à cetona [28, 139]. Pela alta seletividade na formação de álcool, provavelmente os traços de cetona observados são provenientes da reoxidação do álcool e não da oxidação direta.

A catálise homogênea com **MnP1** mostrou rendimento modesto na formação de álcool e cetona, com seletividade pronunciada para o álcool como esperado na oxidação deste substrato catalisada por metaloporfirinas [28]. No entanto este resultado foi superior ao observado para porfirinas de primeira geração (por exemplo, [Fe(TPP)] que apresenta 8% de álcool em catálise homogênea em diclorometano [20] – ressaltando que ferroporfirinas são características por apresentarem rendimentos mais baixos e maiores seletividades que os obtidos para manganesporfirinas). Metaloporfirinas de primeira geração não possuem na sua estrutura grupos retiradores de elétrons capazes de estabilizar a espécie catalítica ativa por mais tempo, o que reconhecidamente leva a melhor desempenho catalítico na oxidação de alcanos [29, 30, 140]. Tal aumento no rendimento pode estar associado aos grupos modificadores do anel porfirínico (metóxi e hidróxi) que exercem um efeito indutivo no macrociclo, contribuindo para a estabilização da espécie catalítica ativa.



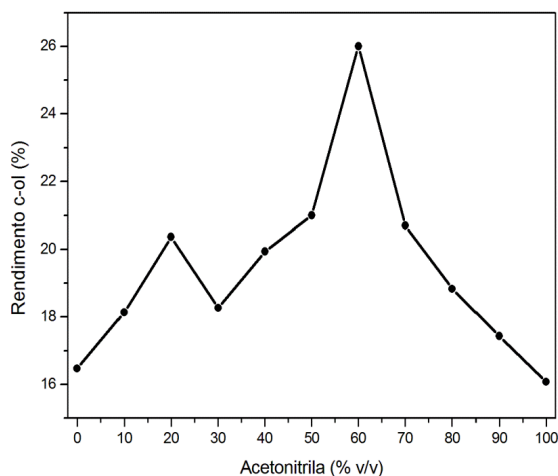
**Figura 41:** Representação da estrutura da acetato de [5,10,15,20-tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirinamanganês(III)], [Mn(TPDIOPP)] [85, 102].



Quando o resultado é comparado nas mesmas condições com uma manganês porfirina muito similar, [Mn(TPDIOPP)], onde os átomos de oxigênio no anel fenílico estão conectados por um metileno, numa ponte acetal (Figura 41) [85, 102], o rendimento para formação de álcool foi similar (27%), podendo se considerar a **MnP1** como uma porfirina de geração intermediária entre a primeira e a segunda gerações, tanto do ponto de vista catalítico quanto estrutural.

Na tentativa de se alcançar uma melhor condição de reação que propiciasse um melhor desempenho catalítico na oxidação de cicloexano em meio homogêneo, estudou-se a variação da proporção entre acetonitrila e diclorometano na mistura de solventes (Figura 42).

A manganês porfirina se tornou mais solúvel com o aumento de acetonitrila no meio, um solvente mais polar e menos viscoso [141, 142]. Utilizando os solventes puros (acetonitrila ou diclorometano) foram obtidos os piores rendimentos. Os melhores resultados de formação de cicloexanol foram observados na mistura de solventes ACN:DCM = 6:4 v/v (26%), cinco pontos percentuais acima da condição padrão utilizada nesse trabalho (1:1 v/v, Tabela 13). Esse resultado mostra o quão susceptível a reação catalítica é frente a pequenas mudanças na viscosidade e polaridade do meio [139]. Não foi observada significativa formação de cetona na maioria das proporções (valores abaixo de 1,4%).



**Figura 42:** Rendimento de formação de cicloexanol em catálise homogênea dependente da variação do teor de ACN na mistura de solventes ACN:DCM.

Como esperado para a catálise heterogênea, todos os resultados de rendimento de álcool e cetona foram abaixo do obtido na catálise homogênea, principalmente para os sólidos provenientes da imobilização da metaloporfirina em

sílica. Além da maior dificuldade de oxidação do cicloexano há também a dificuldade do substrato encontrar o sítio catalítico ativo, fatores esses que fazem os rendimentos serem tão baixos nessas condições preliminares.

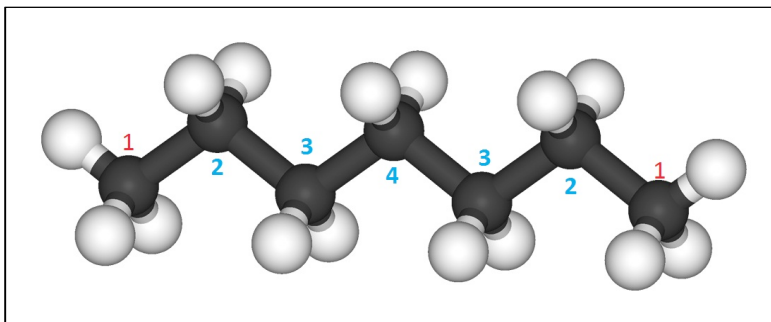
Somado aos fatores acima citados, para o sólido **MnPSQ1** pode-se adicionar ainda a possibilidade da coordenação axial do íon esquarato colaborando para o baixo rendimento de 3,0%. Enquanto isso, seu análogo sem o ligante extra, **MnPS1**, apresentou um rendimento de 12% para a formação do álcool, o maior valor para um catalisador de fase heterogênea, porém menor que o obtido para **MnP1**, provavelmente por efeitos de transferência de massa.

#### 4.5.2.2. Oxidação de heptano

O substrato *n*-heptano, mais resistente à oxidação, apresenta em sua estrutura três posições mais lábeis a esse tipo de reação, os carbonos secundários (Figura 43) e dois carbonos primários mais inertes.

A inércia das posições terminais pode ser explicada por fatores termodinâmicos (energia de dissociação da ligação C-H no grupamento metila é de 435 kJ mol<sup>-1</sup> enquanto nos metilenos é de 397 kJ mol<sup>-1</sup>) e também pela baixa estabilidade do intermediário formado nessa posição [31, 143].

A formação estatística dos produtos de reação é a mais favorecida, consistindo na seguinte distribuição no caso dos álcoois, prevendo que cetonas e o aldeído sigam o mesmo ordenamento, porém em menores quantidades: 3-ol ~ 2-ol > 4-ol >> 1-ol. Esta seqüência de rendimento dos produtos esperada é baseada nas posições e quantidade dos átomos de carbono na cadeia e na estabilidade de radicais, levando em conta as energias de ligação C-H envolvidas. As posições 2, 3 e 4, do ponto de vista da formação do radical, são equivalentes. Porém, há duas posições 2 e 3 contra somente uma posição 4, havendo assim um favorecimento estatístico para a formação dos produtos naquelas posições [48].

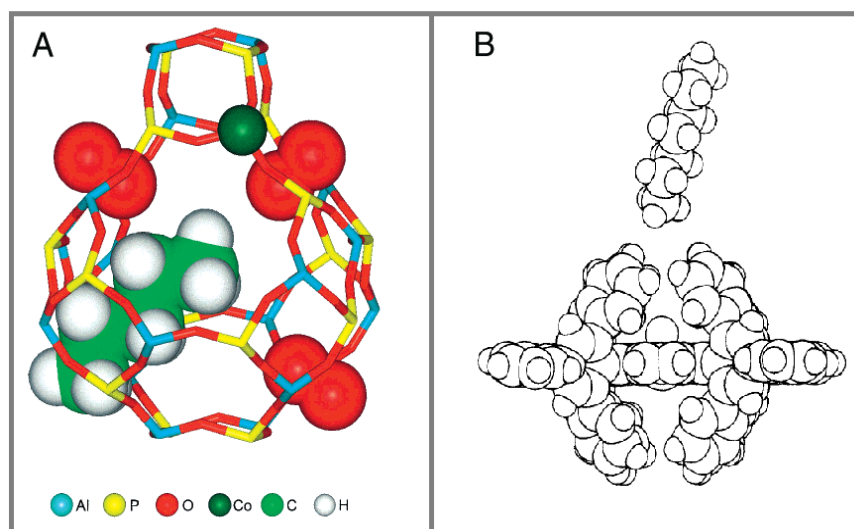


**Figura 43:** Representação esquemática da estrutura molecular do *n*-heptano (carbono em cinza e hidrogênio em branco).

O produto de oxidação no carbono de posição 1 é o menos favorecido em relação às outras posições devido a alta energia de dissociação da ligação C-H [143], e também à baixa estabilidade do radical nesta posição [31].

Em uma reação catalítica envolvendo sistemas heterogêneos, para haver formação do produto na posição terminal, o catalisador deve possuir uma estrutura que estabilize o mecanismo, o que geralmente é alcançado pela geometria do sistema. Tal geometria deve possibilitar ao substrato se aproximar ao centro catalítico ativo de uma forma mais apropriada, ou seja, através do carbono terminal.

Um exemplo clássico de catalisadores sólidos adequados geometricamente para formação de 1-heptanol foi relatado por Thomas e colaboradores, utilizando os sólidos zeolíticos denominados AIPOs [48]. Estes sólidos são aluminofosfatos que possuem morfologia conhecida e são dopados com metais de transição (cobalto) para oxidação de alcanos ao ar (Figura 44a). O sistema mostrou-se seletivo para a oxidação de alcanos nas posições terminais pois os canais construídos no sólido permitem que o substrato se aproxime do íon cobalto de uma maneira apenas, com a posição terminal encontrando o cátion (*"end-on approach"*).



**Figura 44:** Aproximação da molécula de *n*-heptano a catalisadores seletivos para oxidação na posição terminal: a) aluminofosfato dopado com cobalto relatado por Thomas e col. Reproduzido com permissão de J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell. Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191-200. Copyright 2001 American Chemical Society [48]. b) A porfirina [Mn(O)(TTPPP)] citada por Cook e colaboradores. Reproduzido com

permissão de B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick. J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 7281-7286. Copyright 1986 American Chemical Society [144].

Sistemas porfirínicos quando planejados estrategicamente também podem apresentar este tipo de seletividade em catálise homogênea.

Cook e colaboradores [133, 144] relataram a seletividade pronunciada para o álcool terminal quando a porfirina [Mn(TTPPP)], [5,10,15,20-tetrakis(2',4',6'-trifenil-fenilporfirina) manganês (III)], foi utilizada como catalisador na oxidação homogênea de hexano. Para este complexo os autores justificaram tal seletividade ao fato de os substituintes meso porfirínicos serem volumosos e formarem espécies de cavidades acima e abaixo do plano porfirínico. Este impedimento estérico gerado impossibilita a aproximação do substrato ao centro metálico de maneira livre, por exemplo, em uma aproximação paralela, não havendo possibilidade de oxidação de carbonos secundários e somente formando 1-hexanol (Figura 44b).

Nappa e Tollman [133, 145] apresentam uma porfirina menos volumosa quanto a anterior, contendo grupos metóxi como substituintes do anel fenílico nas posições orto e para – porfirina Mn(TTMPP), [5,20,25,20-tetrakis(2',4',6'-trimetoxi-fenilporfirina) manganês (III)] – e que também apresenta seletividade para oxidação do carbono 2 do *n*-heptano.

Com metaloporfirinas que possuem grupamentos que não causam um impedimento estérico tão proeminente, o alcano pode se aproximar pelo carbono terminal, porém o carbono 2 está tão exposto quanto o metílico e, por fatores termodinâmicos [143], a oxidação ocorre preferencialmente no carbono secundário vizinho ao terminal.

Na Tabela 14 estão compilados os rendimentos de oxidação de *n*-heptano pelo catalisador de fase homogênea e pelos de fase heterogênea. Todas as reações foram feitas em no mínimo duplicatas, sob atmosfera inerte, agitação magnética à temperatura ambiente, por 60 minutos na mistura de solventes ACN:DCM (1:1 v/v) na proporção molar 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato).

Em todas as reações de oxidação de *n*-heptano, utilizando a porfirina imobilizada os rendimentos para os álcoois não foram tão superiores como os relatados para a [Mn(TTMPP)] (rendimento em porcentagem: 1-ol/2-ol/3-ol/4-ol = 3/49/33/15) [133, 145], porém a seletividade apresentada por Nappa e Tolman para a oxidação do carbono 2 também é vista nos catalisadores baseados na **MnP1** – seletividade na formação de 2-heptanol de 49% para [Mn(TTMPP)] e de 38% para **MnP1** (Tabela 14).

**Tabela 14:** Rendimentos de oxidação de *n*-heptano baseados na quantidade inicial de iodosilbenzeno (%)<sup>a</sup>.

Catalisador	<i>Álcoois</i>				<i>Cetonas</i>			<i>Total</i>	<i>Total</i>
	<i>1-ol</i>	<i>2-ol</i>	<i>3-ol</i>	<i>4-ol</i>	<i>2-ona</i>	<i>3-ona</i>	<i>4-ona</i>	<i>ol</i>	<i>ona</i>
<b>MnP1</b>	1,9	5,0	3,9	2,1	-	-	1,1	12,9	1,1
<b>MnPS1</b>	0,6	1,3	1,0	0,5	0,3	0,4	0,4	3,4	1,1
<b>MnPSQ1</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>MnPA1</b>	0,4	1,0	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4	2,6	1,2
<b>MnPB1</b>	0,3	0,8	0,6	0,4	0,3	0,3	0,4	2,1	1,0

<sup>a</sup>Todas as reações foram feitas em no mínimo duplicatas, sob atmosfera inerte, agitação magnética à temperatura ambiente, por 60 minutos na mistura de solventes ACN:DCM (1:1 v/v) na proporção molar 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato).

Comparando os resultados de catálise de oxidação de alcanos lineares, pode ser introduzido um índice que leva em conta a seletividade tanto para sistemas altamente impedidos estericamente como para aqueles pouco impedidos. Este índice, aqui denominado *TSI* (Índice de Seletividade Terminal) é dado pela razão entre a soma dos rendimentos dos produtos formados nos carbonos 1 e 2 pela soma dos rendimentos nos carbonos 3 e 4, normalizado pelo número de hidrogênios. No caso do heptano:

$$TSI = \frac{C1 + C2}{C3 + C4}$$

onde C1, C2, C3 e C4 são os rendimentos de oxidação nessas posições, normalizados pelos respectivos números de átomos de hidrogênio.

**Tabela 15:** Cálculo de *TSI* para diferentes catalisadores na oxidação de *n*-heptano aos respectivos álcoois.

<b>Catalisador</b>	[Mn(TTMPP)] [133]	<b>MnP1</b>	<b>MnPS1</b>	<b>MnPA1</b>	<b>MnPB1</b>
<b><i>TSI</i></b>	0,809	0,765	0,850	0,775	0,714

Para uma distribuição estatística dos produtos de oxidação e levando em conta fatores termodinâmicos, espera-se que os rendimentos nas posições 2 e 3 sejam

semelhantes e o dobro da formação no carbono quatro, tendo apenas traços de oxidação no carbono terminal.

Numa distribuição percentual ideal é esperado  $C2 = C3 \approx 40\%$  e  $C4 \approx 20\%$  com pouca participação de C1, obtendo assim um valor para *TSI* teórico próximo de 0,50.

Em todos os catalisadores estudados os valores de *TSI* foram superiores ao esperado (Tabela 15), evidenciando a seletividade dos sistemas para oxidação terminal.

O alto valor de *TSI* para [Mn(TTMPP)] está relacionado principalmente aos grupamentos metoxi localizados nas posições orto (2,6) dos anéis fenílicos meso substituintes da porfirimina, o que causa um impedimento estérico.

A metaloporfirimina **MnP1** possui os grupos metoxi apenas em uma posição meta de cada anel aromático, conferindo assim um menor impedimento estérico. Sabe-se que por distribuição estatística de atropoisômeros de porfirinas, o modo espacial mais estabilizado é aquele onde três dos quatro anéis fenílicos apresentam seus substituintes voltados para cima do plano porfirínico e o quarto anel está voltado para abaixo do plano, configuração essa que apresenta maior impedimento estérico do que outras mais simétricas [94, 145]. Este comportamento em solução pode explicar o alto valor de *TSI* para **MnP1**.

É interessante notar que a manganês porfirimina **MnP1**, mesmo não sendo uma porfirimina tão eficiente quanto as de segunda geração para catálise de oxidação, consegue impor seletividades inusitadas à um hidrocarboneto tão inerte quanto o heptano. Mesmo com baixo rendimento, o sólido **MnP1** apresenta quase 60% de seletividade para as posições 1 e 2, um resultado inédito para uma manganês porfirimina que não contém substituintes tão eletronegativos nem volumosos o suficiente para promover tal seletividade.

## 5. Considerações Finais

Neste trabalho foi descrito o preparo, a partir do aldeído vanilina e pirrol, de uma porfirina base-livre, a  $[H_2(T4H3MPP)]$  (**HP1**), que foi metalada com íons manganês(III) (composto **MnP1**) visando sua utilização como catalisador em reações de oxidação em fase homogênea. Esta porfirina **HP1** também foi metalada com íons cobre (II), obtendo-se o complexo **CuP1**.

Foram obtidos através de estruturação solvotérmica dois sólidos insolúveis nos solventes que os reagentes foram solúveis, contendo **MnP1** como blocos construtores possivelmente interconectados por centros de Mn(II) (unidades discretas ou clusters): **MnPS1** e **MnPSQ1**, este último contendo o ânion esquarato participando da estrutura, provavelmente coordenado axialmente ao centro metálico da porfirina e também as vértices de Mn(II). Para ambos os sólidos, a espectroscopia eletrônica confirma a presença de Mn(III) porfirinas como blocos construtores e por RPE são detectadas espécies de Mn(II) que não estão metalando a cavidade porfirínica, mas provavelmente estejam atuando como SBUs. Porém ainda não é possível concluir se tais sólidos são polímeros de coordenação, MOFs, ou outro tipo de material.

A imobilização da manganês(III) porfirina em sílica pelo método sol gel hidrolítico em meio ácido (**MnPA1**) resultou em um material de baixa porosidade porém com elevada área superficial e baixa concentração do complexo, com a metaloporfirina mais exposta na superfície, ao contrário do obtido em meio básico (**MnPB1**) que apresentou alta porosidade, área superior inferior ao anterior e *loading* maior, com indicativos de o cromóforo estar participando da rede polimérica de sílica, dentro dos canais e poros.

Todos os materiais baseados na **MnP1** apresentaram atividade catalítica frente reações de hidrocarbonetos.

O sólido **MnPS1** apresentou vantagens na oxidação de cicloocteno se comparado a catálise homogênea por apresentar maior rendimento e possibilidade de reuso.

Foi investigada a lixiviação da metaloporfirina dos sólidos catalíticos durante o processo de catálise e constatou-se que nenhum sólido preparado e utilizado nas reações catalíticas apresentou lixiviação da manganês porfirina durante a catálise. Este fato confirma que todas as reações catalíticas utilizando catalisadores sólidos foram de fato processos heterogêneos. Utilizando cicloexeno como substrato foi observada a seletividade na formação do produto vinílico (epóxido) na catálise homogênea e a formação de alílicos (álcool e cetona) para todos os catalisadores de

fase heterogênea, devido possível a adsorção de O<sub>2</sub> nos sólidos catalíticos, que pode levar também a essa rota.

O sólido **MnPSQ1** apresentou rendimentos semelhantes aos observados na reação controle sugerindo que possivelmente uma coordenação axial do íon esquarato à metaloporfirina possa estar ocorrendo na estrutura deste sólido, o que pode inativar os complexos de manganês porfirina para atuar como catalisador.

Dobrando a quantidade de oxidante todos os catalisadores apresentaram significativa melhora na atividade catalítica, porém ao aumentar a quantidade de substrato houve queda no rendimento de epóxido e aumento na formação de alílicos, provavelmente devido à problemas de solubilidade tanto do catalisador (reação homogênea) como do oxidante (todas as reações).

O sólido **MnPS1** mostrou-se robusto ao apresentar notável atividade catalítica após 3 ciclos de 1 hora de reação cada.

Para a oxidação do cicloexano todos os catalisadores foram seletivos para a formação do álcool. A melhor condição observada em meio homogêneo foi utilizando a mistura de solventes ACN:DCM na proporção 3:2 v/v, mostrando que pequenas variações de viscosidade e polaridade interferem significativamente na performance catalítica.

Para o alcano de mais difícil oxidação, *n*-heptano, foi observada seletividade para formação de álcoois nas posições 1 e 2 da cadeia, o que está relacionado com o pequeno, porém significativo, impedimento estérico causado pelos substituintes meso fenílicos. Esta seletividade foi racionalizada pela introdução do índice TSI que relaciona a formação de produtos nas posições 1 e 2 com a formação total.

Também foi preparada a porfirina base livre **HP3** partindo de pirrol e 3-hidroxibenzaldeído através da metodologia de Lindsey. Não foi possível isolar o produto final, mas os produtos resultantes de algumas das etapas da síntese foram identificados por UV-Vis.

Foi também descrita a tentativa de síntese da porfirina **HP2** que se mostrou ineficiente seguindo a metodologia de Lindsey.



## 6. Referências Bibliográficas

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, p.30.
- [2] H.M. Leicester, H.S. Klickstein, *A source book in chemistry: 1400-1900*, 4<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, Oxford, 1968.
- [3] V.C. dos Santos, A. Bail, H.O. Okada, L.P. Ramos, K.J. Ciuffi, O.J. Lima, S. Nakagaki. Methanolysis of soybean oil using tungsten-containing heterogeneous catalysts. *Energy Fuels*. 25 (2011) 2794-2802.
- [4] X. Liang, J. Xiao, B. Chen, Y. Li. Catalytically stable and active CeO<sub>2</sub> mesoporous spheres. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 8188-8190.
- [5] G. Qin, Y. Song, R. Jin, J. Shi, Z. Yu, S. Cao. Gas-liquid acetylene hydrochlorination under nonmercuric catalysis using ionic liquids as reaction media. *Green Chem.* 13 (2011) 1495-1498.
- [6] M. Makosza. Phase-transfer catalysis. A general green methodology in organic synthesis. *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1399-1403.
- [7] L. N. Lewis. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693-2730.
- [8] C.M. Drain, G. Smeureanu, S. Patel, X. Gong, J. Garno, J. Arijeloye. Porphyrin nanoparticles as supramolecular systems. *New J. Chem.* 30 (2006) 1834-1843.
- [9] M. Halma, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki. Synthesis, characterization and catalytic behavior of ironporphyrins immobilized in layered double hydroxides. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines J. Porp. Phthal.* 6 (2002) 502-513.
- [10] F. Wypych, G.A. Bubniack, M. Halma, S. Nakagaki. Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides. *J. Coll. Int. Sci.* 264 (2003) 203-207.
- [11] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. G. C. Arízaga, F. Wypych. First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. *J. Coll. Int. Sci.* 281 (2004) 417-423.

- [12] S. Nakagaki, K. A. D. F. Castro, G. S. Machado, M. Halma, S. M. Drechsel, F. Wypych. Catalytic Activity in Oxidation Reactions of Anionic Iron(III) Porphyrins Immobilized on Raw and Grafted Chrysotile. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1672-1678.
- [13] G.S. Machado, G.C.G. Arizaga, F. Wypych, S. Nakagaki. Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity. *J. Catal.* 274 (2010) 130-141.
- [14] D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie. Polyhaloporphyrins: unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations. *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251-259.
- [15] F. Bedioui. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview. *Coord. Chem. Rev.* 144 (1995) 39-68.
- [16] D.R. Leanord, J.R. Lindsay-Smith. Model systems for cytochrome P450 dependent monooxygenases. Part 8. A study of the epoxidation of (*Z*)-cyclooctene by iodosylbenzene catalysed by cationic iron(III) tetra(*N*-methylpyridyl)porphyrins adsorbed on Dowex MSC1. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1991) 25-30.
- [17] B. Meunier. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411-1456.
- [18] D. Mansuy, Biomimetic catalysts for selective oxidation in organic chemistry. *Pure and Appl. Chem.*, 62 (1990) 741-746.
- [19] D. Mansuy. A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis. *C. R. Chimie.* 10 (2007) 392-413.
- [20] J.T. Groves, T.E. Nemo. Aliphatic hydroxylation catalyzed by iron porphyrin complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6243-6248.
- [21] J.T. Groves, R.C. Haushalter, M.Nakamura, T.E. Nemo, B. J. Evans. High-valent iron-porphyrin complexes related to peroxidase and cytochrome P-450. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884-2886.
- [22] L. Espinosa-Alonso, A. M. Beale, B. T. Weckhuysen. Profiling Physicochemical Changes within Catalyst Bodies during Preparation: New Insights from Invasive and Noninvasive Microspectroscopic Studies. *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 1279-1288.

- [23] B.S. Lane, K. Burgess. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457-2473.
- [24] W. Nam, I. Kim, M.H. Lim, H.J. Choi, J.S. Lee, G.H. Jang. Isolation of an oxomanganese(V) porphyrin intermediate in the reaction of a manganese(III) porphyrin complex and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in aqueous solution. *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 2067-2071.
- [25] J.T. Groves, W.J. Kruper, Jr., R.C. Haushalter. Hydrocarbon oxidations with oxometalloporphyrins. Isolation and reactions of a (porphinato)manganese(V) complex. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6315-6371.
- [26] J.T. Groves, W.J. Kruper, Jr. Preparation and characterization of an oxoporphinatochromium(V) complex. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1979) 7613-7615.
- [27] A.J. Appleton, S. Evans, J. R. Lindsay-Smith. Allylic oxidation and epoxidation of cycloalkenes by iodosylbenzene catalysed by iron(III) and manganese(III) tetra(dichlorophenyl)-porphyrin: the marked influence of ring size on the rate of allylic oxidation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1995) 281-285.
- [28] J.R. Lindsay-Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism. *J. Mol. Catal. A.* 252 (2006) 23-30.
- [29] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zabin. Immobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: characterization and study of catalytic activity. *J. Mol. Catal. A :Chem.*, 185 (2002) 203-210.
- [30] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.J. Wosniak, A.S. Mangrich, F. Wypych, M.P. Cantão, I. Denicoló, L. T. Kubota. Synthesis and characterization of zeolite-encapsulated metalloporphyrins. *Coll. And Surf. A.* 168 (2000) 261-276.
- [31] T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, *Química Orgânica – 9ª ed*; Ed. LTD. São Paulo.
- [32] J. Rittle, J.M. Younker, M.T. Green. Cytochrome P450: The Active Oxidant and Its Spectrum. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3610-3616.
- [33] S. Shaik, W. Lai, H. Chen, Y. Wang. The valence bond way: reactivity patterns of cytochrome P450 enzymes and synthetic analogs. *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 1154-1165.

- [34] P. Leeladee, D.P. Goldberg. Epoxidations catalyzed by manganese(V) oxo and imido complexes: Role of the oxidant-Mn-oxo (imido) intermediate. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3083-3085.
- [35] J.T. Groves, D.V. Subramanian, Hydroxylation by cytochrome P450 and metalloporphyrins models. Evidence for allylic rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2177-2181.
- [36] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki. Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions. *Appl. Catal. A: Gen.* 413–414 (2012) 94–102.
- [37] A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Koakoff. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphyrins. *J. Org. Synth.* 32 (1967) 476.
- [38] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, F.J. Kim. On the preparation of metalloporphyrins, *Inorg Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443-2445.
- [39] P. Rothmund. A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphin. *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 625-627.
- [40] P. Rothmund. Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2010-2011.
- [41] J.T. Groves, G.A. McClusky, R.E.White, M.J.Coon. Aliphatic hydroxylation by highly purified liver microsomal cytochrome P-450. Evidence for a carbon radical intermediate. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 81 (1978) 154-160.
- [42] E. Nascimento, G.F. Silva, F.A. Caetano, M.A.M. Fernandes, D.C. da Silva, M.E.M.D. de Carvalho, J.M. Pernaut, J.S. Rebouças, Y.M. Idemori. Partially and fully  $\beta$ -brominated Mn-porphyrins in P450 biomimetic systems: Effects of the degree of bromination on electrochemical and catalytic properties. *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1193-1204.
- [43] G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, I. Spasojević, L. Benov, Y.M. Idemori, I. Batinić-Haberle. SOD-like activity of Mn(II)  $\beta$ -octabromo-meso-tetrakis(N-methylpyridinium-3-yl)porphyrin equals that of the enzyme itself. *Arch. Biochem. and Biophys.* 47 (2008) 105-112.

- [44] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A.S. Marangon, K.A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure. *J. Catal.* 242 (2006) 110-117.
- [45] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . *Science*. 283 (1999) 1148-1150.
- [46] M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi. Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Appl. Catal. A: Gen.* 338 (2008) 52-57.
- [47] J. Lu, P.H. Toy. Organic polymer supports for synthesis and for reagent and catalyst immobilization. *Chem. Rev.* 109 (2009) 815-838.
- [48] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell. Molecular sieve catalysts for the regioselective and shape-selective oxyfunctionalization of alkanes in air. *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191-200.
- [49] J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.B.T. Nguyen, J.T. Hupp. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450-1459.
- [50] K.S. Suslick, P. Bhyrappa, J.H. Chou, M.E. Kosal, S. Nakagaki, D.W. Smithenry, S.R. Wilson. Microporous porphyrin solids. *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 283-291.
- [51] O.K. Farha, J.T. Hupp. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 1166-1175.
- [52] M.E. Kosal, K.S. Suslick. Microporous porphyrin and metalloporphyrin materials. *J. Sol. State Chem.* 152 (2000) 87-98.
- [53] K.S. Suslick, N.A. Rakaw, M.E. Kosal, J.H. Chou. The materials chemistry of porphyrins and metalloporphyrins. *J. Porph. Phthal.* 4 (2000) 407-413.
- [54] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Coll. Int. Sci.* 26 (1968) 62-69.
- [55] C.G. de Souza. Síntese de um Precursor Catalítico Ni- $\beta$ -diimina heterogenizado a partir do método sol-gel e sua utilização em reações de polimerização de eteno. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

- [56] M. Caovilla. Oligomerização do eteno empregando complexos de cobalto- $\beta$ -diimina, homogêneos e heterogêneos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- [57] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing; Academic Press. San Diego, 1990.
- [58] S. Krishnan, D. Wasalathanthri, L. Zhao, J. B. Shenkman, J. F. Rusling. Efficient Bioelectronic Actuation of the Natural Catalytic Pathway of Human Metabolic Cytochrome P450s. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1459-1465.
- [59] B. Meunier, Metalloporphyrins catalyzed oxidations, F. Monanari, L. Casella, Eds.; Kluwer:Boston, MA, 1994, 1.
- [60] P. Bhyrappa, S.R. Wilson, K.S. Suslick. Hydrogen-bonded porphyrinic solids: supramolecular networks of octahydroxy porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8492-8502.
- [61] A. R. Battersby. How nature builds the pigments of life: the conquest of vitamin B12. *Science*. 264 (1994) 1551-1557.
- [62] I.D.L. Albert, T.J. Marks, M.A. Ratner. Large molecular hyperpolarizabilities in “push-pull” porphyrins. Molecular planarity and auxiliary donor-acceptor effects. *Chem. Mater.* (1998) 753-762.
- [63] F. D’Souza, A.N. Amin, M.E. El-Khouly, N.K. Subbaiyan, M.E. Zandler, S. Fukuzumi. Control over photoinduced energy and electron transfer in supramolecular polyads of covalently linked azaBODIPY-Bisporphyrin ‘molecular clip’ hosting fullerene. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 134, 654-664.
- [64] I. Goldberg, H. Kruptitsky, Z. Stein, Y. Hsiou, C.E. Strouse. Supramolecular architectures of functionalized tetraphenylmetalloporphyrins in crystalline solids. Studies of the 4-methoxyphenyl, 4-hydroxyphenyl and 4-chlorophenyl derivatives. *Supramol. Chem.* 4 (1995) 203-221.
- [65] D.W. Smithenry, S.R. Wilson, K.S. Suslick. A Robust Microporous Zinc Porphyrin Framework Solid. *Inorg. Chem.* 42 (2003) 7719-7721.
- [66] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*. 703 (1995) 703-706.

- [67] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*. 295(2002) 469-472.
- [68] F. Wypych, S. Nakagaki, A. Bail, M. Halma. Immobilization of iron(III) porphyrins on exfoliated Mg-Al layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane. *J. Catal.* 234 (2005) 431-437.
- [69] I. Beletskaya, V.S. Tyurin, A.Y. Tsivadze, R. Guillard, C. Stern. Supramolecular chemistry of metalloporphyrins. *Chem. Rev.* 109 (2009) 1659-1713.
- [70] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski. Poly- and oligometalloporphyrins associated through coordination. *Coord. Chem. Rev.* 204 (2000) 113-171.
- [71] R. Robson, *Solid-State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*, D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop, Eds. Pergamon, New York, 1996, vol. 6, cap. 22.
- [72] D.V. Konarev, S.S. Khasanov, G.R. Mukhamadieva, L.V. Zorina, A. Otsuka, H. Yamochi, G.Saito, R.N. Lyubovskaya. Magnetic and structural transitions at dimerization of  $C_{60}^{\bullet-}$  in ionic fullerene complexes with metalloporphyrins:  $\{(TMP^+)_2 \cdot M^{II}TPP\} \cdot (C_{60}^-)_2 \cdot (C_6H_4Cl_2)_2 \cdot (C_6H_5CN)_2$  (M = Zn and Mn). *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3881-3887.
- [73] P.D.W. Boyd, C.A. Reed. Fullerene-Porphyrin Constructs. *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 235-242.
- [74] Y. Hizume, K. Tashiro, R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, T. Aida. Chiroselective assembly of a chiral porphyrin-fullerene dyad: photoconductive nanofiber with a top-class ambipolar charge-carrier mobility. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6628-6629.
- [75] F. Wessendorf, B. Grimm, D.M. Guldi, A. Hirsch. Pairing fullerenes and porphyrins: Supramolecular wires that exhibit charge transfer activity. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10786-10795.
- [76] J.P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, F. Reviriego, J. P. Sauvage, Y. Trolez, K. Rissanen. Templated Synthesis of Cyclic [4]Rotaxanes Consisting of Two Stiff Rods Threaded through Two Bis-macrocycles with a Large and Rigid Central Plate as Spacer. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6840-6850.

- [77] A. Orthaber, C. Seidel, F. Belaj, J. H. Albering, R. Pietschnig, U. Ruschewitz. Optimized synthesis of tetrafluoroterephthalic acid: a versatile linking ligand for the construction of new coordination polymers and metal-organic frameworks. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9350-9357.
- [78] M. Jahan, Q. Bao, J. X. Yang, K. P. Loh. Structure-directing role of graphene in the synthesis of metal-organic framework nanowire. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14487-14495.
- [79] P. Thanasekaran, T-T. Luo, J. Wu, K. Lu. Giant metal-organic frameworks with bulky scaffolds: from microporous to mesoporous functional materials. *Dalton Trans.* 41 (2012) 5437-5453.
- [80] O.K. Farha, A.M. Shultz, A.A. Sarjeant, S.B.T. Nguyen, J.T. Hupp. Active-site-accessible, porphyrinic metal-organic framework materials. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5652-5655.
- [81] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz. Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827-836.
- [82] J.S. Lindsey. Synthetic routes to meso-patterned porphyrins. *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 300-311.
- [83] H. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Kaizu, H. Osada, M. Aoki. Electronic spectra of tetraphenylporphyrinatoiron(III) methoxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 3137-3141.
- [84] W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang. UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins, *Dyes Pigm.* 77 (2008) 153-157.
- [85] G.M. Ucoski, K.A.D.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki. Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates. *Appl. Catal. A: Gen.* 404 (2011) 120-128.
- [86] H. Saltzman, J. G. Sharefkin. Iodosobenzene. *Org. Synth.* 5 (1963) 60-61.
- [87] G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. Longman Scientific & Technical. 5<sup>th</sup> ed. New York, 1989.



- [88] J.L. Nian, L. Min, H.A. Kong, Syntheses and characterization of some porphyrins and metalloporphyrins, *Inorg. Chim. Acta.* 178 (1990) 59-65.
- [89] M. Gouterman. Spectra of porphyrins, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138-163.
- [90] J.J. Weaver. Corroles. PhD. Thesis, California Institute of Technology, 2005.
- [91] G.R. Friedermann. Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectro-eletroquímica de RPE e UV-Vis. Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFPR, Curitiba, 2005.
- [92] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds parts A and B*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley Interscience Publication.
- [93] J.B. Allison, R.S. Becker. Effect of metal atom perturbations on the luminescent spectra of porphyrins, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1410-1417.
- [94] L.K. Gottwald, E.F. Ullman. Biphenyl-type atropisomerism as a probe for conformational rigidity of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraarylporphines. *Tetrahedron Lett.* 36 (1969) 3071-3074.
- [95] M.C. Berenbaum, S.L. Akandel, R. Bonnett, H. Kaur, S. Ioannou, R.D. White, U.J. Winfield. Meso-Tetra(hydroxyphenyl)porphyrins, a new class of potent tumour photosensitisers with favourable selectivity. *Br. J. Cancer.* 54 (1986) 717-725.
- [96] A.S. Semeikin, O.I. Koifman, B.D. Berezin, S.A. Syrbu. Synthesis of tetraphenylporphins with active groups in the phenyl rings. 2. Preparation of tetrakis(hydroxyphenyl)porphins. *Chem. Heter. Comp.* 10 (1983) 1082-1083.
- [97] B.A. Iglesias. Síntese e propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de uma triazeno-porfirina. Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, São Paulo, 2012.
- [98] S.M.S. Ló. Síntese de porfirinas e glicoporfirinas: Utilização do dióxido de selênio ( $\text{SeO}_2$ ) como agente oxidante. Dissertação de Mestrado, Departamento de Farmácia, UFPR, Curitiba, 2011.
- [99] F.M. Engelmann. Caracterização de complexos supramoleculares de meso(fenilpiridil)porfirinas e suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP, São Paulo, 2001.
- [100] *Annals of the New York Academy of Sciences* 1973, 260-420.

- [101] R. Bonnett, R.D. White, U-J. Winfield, M.C. Berenbaum. Hydroporphyrins of the meso-tetra(hydroxyphenyl)porphyrin series as tumour photosensitizers. *Biochem. J.* 261 (1989) 277-280.
- [102] G.M.U. Alberti. Síntese, caracterização, estudo da imobilização em sílica obtida pelo processo sol-gel e investigação catalítica de metaloporfirinas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UFPR, Curitiba, 2009.
- [103] L.J. Boucher, Manganese porphyrin complexes. III. Spectroscopy of chloro-aquo complexes of several porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2725-2730.
- [104] L. Ruhlmann, A. Nakamura, J.G. Vos, J.H. Fuhrhop. Manganese porphyrin heterodimers and -trimers in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6052-6059.
- [105] G.B. Deacon, R.J. Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250.
- [106] E.P. Talski, K.P. Bryliakov. X-Band, perpendicular-mode EPR spectra of 'EPR Silent' manganese (III) porphyrins. *Mendeleev Commun.* 14 (2004) 111-112.
- [107] M.T. Caudle, C.K. Mobley, L.M. Bafaro, R. Lobrutto, G.T. Yee, T.L. Groy. EPR and Magnetic Properties of Heteronuclear  $Mn_nMg_{6-n}(O_2CNEt_2)_{12}$ : Impact of Structural Distortions on Mn(II) in Weak Ligand Fields. *Inorg. Chem.* 43 (2004) 506-514.
- [108] S.L. Dexheimer, J.W. Gohdes, M.K. Chan, K.S. Hagen, W.H. Armstrong, M.P. Klein. Detection of EPR Spectra in  $S = 2$  States of Trivalent Manganese Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8923-8925.
- [109] G. Demazeau. Solvothermal process: new trends in Materials Chemistry. 2008 *J. Phys.: Conf. Ser.* 121 (2008) 082003.
- [110] G. Demazeau. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 15-18.
- [111] E-Y. Choi, P.M. Barron, R.W. Novotny, H-T. Son, C. Hu, W. Choe, *Inorg. Chem.* Pillared Porphyrin Homologous Series: Intergrowth in Metal–Organic Frameworks. 48 (2009) 426-428.
- [112] M.A.Vázquez-Fernández, M.R. Bermejo, M.I. Fernández-García, G. González-Riopedre, M.J. Rodríguez-Doutón, M. Maneiro. Influence of the geometry around the

manganese ion on the peroxidase and catalase activities of Mn(III)–Schiff base complexes. *J. Inorg. Biochem.* 105 (2011) 1538–1547.

[113] K.A. Campbell, M.R. Lashley, J.K. Wyatt, M.H. Nantz, R.D. Britt. Dual-mode EPR study of Mn(III) Salen and the Mn(III) Salen-catalyzed epoxidation of *cis*- $\beta$ -methylstyrene. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5710-5719.

[114] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1257-1283.

[115] T.D. Tzima, G. Sioros, C. Duboc, D. Kovala-Demertzi, V.S. Melissas, Y. Sanakis. Multifrequency electron paramagnetic resonance and theoretical studies of a Mn(II) ( $S = 5/2$ ) complex: The role of geometrical elements on the Zero Field Splitting parameters. *Polyhedron* 28 (2009) 3257–3264.

[116] M. Halma, K.A.D.F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki. Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. *J. Mol. Catal., A* 310 (2009) 42-50.

[117] R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa. Surface nano-architecture of a metal–organic framework. *Nature Mat.* 9 (2010) 565-571.

[118] T. Ohmura, A. Usuki, K. Fukumori, T. Ohta, M. Ito, K. Tatsumi, *Inorg. Chem. New Porphyrin-Based Metal–Organic Framework with High Porosity: 2-D Infinite 22.2-Å Square-Grid Coordination Network.* 45 (2006) 7988-7990.

[119] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.B.T. Nguyen, A.Ö. Yazaydin, J.T. Hupp. Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15016–15021.

[120] V.E. Oliveira. Síntese e caracterização espectroscópica de adutos obtidos com porfirinas, ácido esquárico e os metais de transição Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II). Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFJF, 2011.

[121] F.G. Baglin, C.B. Rose. The infrared and raman spectra of crystalline squaric acid. *Spect. Acta.* 26 (1970) 2293-2304.

- [122] D. Bougeard, A. Novak. Vibrational study of squaric acid. *Solid State Commun.* 27 (1978) 453-457.
- [123] R. West, D.L. Powell. New Aromatic Anions. III. Molecular Orbital Calculations on Oxygenated Anions *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2577–2579.
- [124] K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, Preparation of catalysts based on iron(III) porphyrins heterogenized on silica obtained by the sol -gel process for hydroxylation and epoxidation reactions, *J. Braz. Chem. Soc.* 21(2010) 1329-1340.
- [125] A.M. Buckley, M. Greenblatt. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *J. Chem. Edu.* 71 (1994) 599-602.
- [126] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
- [127] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki. Aluminosilicate obtained by sol gel process as support for an anionic iron porphyrin: Development of a selective and reusable catalyst for oxidation reactions. *Colloids Surf. A.* 349 (2009) 162-169.
- [128] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki. Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 99-107.
- [129] J.T. Groves, D.V. Adhyam. Hydroxylation by cytochrome P-450 and metalloporphyrin models. Evidence for allylic rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2177-2181.
- [130] J.R. Lindsay-Smith, P.R. Sleath. Model systems for cytochrome P450 dependent mono-oxygenases. Part 1. Oxidation of alkenes and aromatic compounds by tetraphenylporphyrinatoiron(III) chloride and Iodosylbenzene. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1982) 1009-1015.
- [131] E.C. Zampronio, M.C.A.F. Gotardo, M.D. Assis, H.P. Oliveira. Catalytic oxidation of cyclohexane and cyclooctene over a new metalloporphyrin supported on VOPO<sub>4</sub> catalyst. *Catal. Letters*, 104 (2005) 53-56.

- [132] C. Poriel, Y. Ferrand, P.L. Maux, J. Rault-Berthelot, G. Simonneaux. Syntheses of manganese and iron tetrspirobifluorene porphyrins as new catalysts for oxidation of alkenes by hydrogen peroxide and iodosylbenzene. *Tetra. Let.* 44 (2003) 1759-1761.
- [133] M. Costas. Selective C-H oxidation catalyzed by metalloporphyrins. *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2912-2932.
- [134] T. Oyama. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. 1<sup>st</sup> ed, Elsevier, 2008.
- [135] J.T. Groves, M.K. Stern. Synthesis, characterization and reactivity of oxomanganese (IV) porphyrin complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1980) 8628-8633.
- [136] T.G. Traylor, A.R. Miksztal. Alkene Epoxidations catalyzed by iron(III), manganese(III), and chromium(III) porphyrins. Effects of metal and porphyrin substituents on selectivity and regiochemistry of epoxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7443-7448.
- [137] M.J. Nappa, R.J. McKinney. Selectivity control by axial ligand modification in manganese porphyrin catalyzed oxidations. *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3740-3745.
- [138] E. Baciocchi, F. d'Acunzo, C. Galli, M. Ioele. Oxidation of Isopropylbenzene by iron tetraphenylporphyrin: Evidence for the interaction of the cumyl radical with oxygen donors. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 429-430.
- [139] Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L. Iwamoto, A.J.B. Melo, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado. Factors which affect the catalytic activity of iron( III) meso tetrakis 2,6-dichlorophenyl) porphyrin chloride in homogeneous system. *J. Mol. Catal. A.* 109 (1996) 189-200.
- [140] Y. Iamamoto, Y. M. Idemori, S. Nakagaki. Cationic iroporphyrins as catalyst in comparative oxidation of hydrocarbons: homogeneous and supported on inorganic matrices systems. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 99 (1995) 187-193.
- [141] D.R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85<sup>th</sup> ed, CRC Press, 2004.
- [142] L.R. Snyder, J.J. Kirkland. Introduction to modern liquid chromatography. Wiley-Interscience, 2<sup>nd</sup> ed. 1979.

- [143] J.M. Thomas, J.C. Hernandez-Garrido, R. Raja, R.G. Bell. Nanoporous oxidic solids: the confluence of heterogeneous and homogeneous catalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2799-2825.
- [144] B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick. Shape selective alkane hydroxylation by metalloporphyrin catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7281-7286.
- [145] M.J. Nappa, C.A. Tolman. Steric and electronic control of iron porphyrin catalyzed hydrocarbon oxidations. *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4711-4719.

**ANEXO – Produção científica e disciplinas cursadas***Produção científica do aluno no período coberto pelo relatório:*

1. Participação no 16º Congresso Brasileiro de Catálise (16º CBCat) – Trabalho Completo e Apresentação Oral. Campos do Jordão, outubro de 2011.
2. Participação no 4<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Green Chemistry (4<sup>th</sup> ICGC) – Apresentação de Poster. Foz do Iguaçu, agosto de 2011.

*Submissão de artigo científico*

1. G.K.B. Ferreira, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, R.R. Ribeiro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, S. Nakagaki. Hydrocarbons oxidation mediated by a Manganese porphyrin in solution and structured in different materials. J. Mol. Catal. A:Chem. (2013).

*Relação das disciplinas cursadas pelo aluno no período coberto pelo relatório:*

<i>Código</i>	<i>Disciplina</i>	<i>Créditos</i>	<i>Conceito</i>
CQ 716	Química Inorgânica. Avançada	4	A
CQ 830	Métodos Espectroscópicos I	4	B
CQ 792	Seminários A	1	A
CQ 793	Seminários B	1	A
CQ 781	Prática de Docência em Química	1	A
CQ 736	Tópicos Especiais em Química II – Introdução ao Estudo da Catálise	4	A
CQ 736	Tópicos Especiais em Química II – Tópicos em Colóides e Química de Superfícies	4	A
<i>Total de Créditos</i>		<i>19</i>	